



TITLE:

# 大気汚染物質の光化学反応のモデル化とシミュレーションに関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

北田, 敏廣

---

CITATION:

北田, 敏廣. 大気汚染物質の光化学反応のモデル化とシミュレーションに関する研究. 京都大学, 1979, 工学博士

ISSUE DATE:

1979-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r3831>

RIGHT:

# 大気汚染物質の光化学反応のモデル化と シミュレーションに関する研究

1979年1月

北 田 敏 廣

# 大気汚染物質の光化学反応のモデル化と シミュレーションに関する研究

1979年1月

北 田 敏 廣

# 目 次

序 文	1
第I編 都市スケールの大気汚染 — 光化学スモッグのモデル化 —	
第1章 緒 言	2
参考文献	3
第2章 大気化学反応	4
第1節 概 説	4
第2節 $\text{NO}_x$ - air系の反応	6
2-1 $\text{NO}_x$ の反応	6
第3節 Hydrocarbon - Aldehyde - $\text{NO}_x$ - air系の光化学反応	15
3-1 炭化水素, アルデヒドの反応性	15
3-1-1 都市大気の炭化水素実測例	15
3-1-2 炭化水素, アルデヒドの反応性クラス分け	18
3-2 オーフィンの反応	22
3-3 パラフィンの反応	31
3-4 アロマトリックスの反応	33
3-5 アルデヒドの反応	36
3-6 ラジカルの反応	40
第4節 COの反応 — HC - $\text{NO}_x$ - air系に対する影響 —	49
4-1 COの反応	49
4-2 HC - $\text{NO}_x$ - air系の光化学反応に及ぼすCOの影響	51
第5節 $\text{SO}_2$ の反応 — HC - $\text{NO}_x$ - air系に及ぼす影響 —	52
5-1 $\text{SO}_2$ の反応	52
5-2 HC - $\text{NO}_x$ - air系の光化学反応に及ぼす $\text{SO}_2$ の影響	52
参考文献	55



第3章 スモッグチェンバー実験 (Smog Chamber Experiment)	68
第1節 概説	68
第2節 実験方法	69
2-1 実験装置	69
2-2 分析法	70
2-3 実験手順	71
2-4 使用ガス類	71
第3節 光化学スモッグに影響を及ぼす諸要因	72
3-1 炭化水素とNOの初期濃度比 $(\text{HC})_i / (\text{NO})_i$ の影響	72
3-2 温度の影響	74
3-3 光量の影響	77
3-4 まとめ	78
第4節 アルデヒドによる光化学反応	79
4-1 アルデヒドの反応特性	79
4-2 実験結果	80
4-2-1 $\text{CH}_3\text{CHO}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ を出発物質とした実験	80
4-2-2 オレフィン族炭化水素 (1-ブテン, trans-2-ブテン) - $\text{NO}_x$ 系からのアルデヒドの生成	84
第5節 アルデヒド- $\text{NO}_x$ 系の反応モデルによるシミュレーション	87
第6節 まとめ	91
参考文献	93
第4章 反応のシステムズダイナミックス (Systems Dynamics) 的な 見方	96
第1節 システムズダイナミックス概説	96
1-1 システムズダイナミックス手法の目的と適用できる対象	96
1-2 システムズダイナミックスによる問題解決の手順	97
1-3 変数間の因果関係と因果関係ループの解析	97
1-4 システムズダイナミックスにおけるレベル/レート記法	101

1-5 複雑なシステムの特徴	103
第2節 反応および反応系のシステムズダイナミックス的な見方	105
2-1 反応のシステムズダイナミックス的な見方	105
2-2 反応システムの独自性	108
2-3 反応のブロックダイヤグラム表現	109
2-4 反応系のループ解析, ループの強さ	109
参考文献	115
第5章 光化学スモッグ反応系のモデル化	116
第1節 概説	116
第2節 光化学スモッグモデルのグラフ表現, ループ解析	117
2-1 モデルのグラフによる記述	117
2-2 ループ解析とモデルシミュレーション	118
第3節 反応モデルのパラメーター推定	127
3-1 パラメーター計算法	127
3-2 推定されたパラメーター値を用いた各モデル間の比較	132
第4節 得られた基本反応モデルによる $\Sigma$ , $\Delta$ の計算	137
4-1 遊離基に対する定常状態法適用の効果	137
4-2 反応モデルによるシミュレーション結果に対する (HC) <sub>i</sub> / (NO) <sub>i</sub> の影響	139
参考文献	142
第6章 結語	144
Appendix A Rosenbrock 法, 計算機プログラムリスト	147
Appendix B B. D. F. (Backward Differentiation Formulae) 法	151

## 第II編 地球規模の大気汚染 — CO と CH<sub>4</sub> の Global Transport Model —

第1章 緒言	154
参考文献	157

第2章 基礎モデル	157
第1節 乱流中での反応を伴う拡散方程式(球座標)	158
1-1 定式化	158
1-2 渦拡散係数 (Eddy diffusivity)	163
1-2-1 鉛直方向渦拡散係数 (Vertical eddy diffusivity) $K_v$	163
1-2-2 水平方向渦拡散係数 (Horizontal eddy diffusivity) $K_H$	175
第2節 反応モデル — $CO/CH_4$ System —	178
2-1 概説	178
2-2 モデルを構成する反応	180
2-3 Photolysis 速度定数	187
— 太陽の天頂角と高度の関数として —	
2-4 $NO$ と $O_3$ の鉛直プロファイル	195
2-4-1 $NO_x$ の鉛直プロファイル	195
2-4-2 $O_3$ プロファイル	199
— Altitude - Latitude Distribution —	
2-5 $CO$ と $CH_4$ の鉛直プロファイル	201
2-5-1 $CO$ プロファイル	201
— Altitude - Latitude Distribution —	
2-5-2 $CH_4$ プロファイル	203
— Altitude - Latitude Distribution —	
第3節 境界条件	204
3-1 地球表面	205
3-1-1 Anthropogenic と Natural の排出強度	205
3-1-2 物質移動抵抗 — 大気と地表間の —	217
3-1-3 地表面で境界条件定式化	236

3-2 圈界面	236
3-2-1 圈界面の典型的な形	236
3-2-2 圈界面での境界条件定式化	236
第4節 鉛直方向変数変換後の方程式	238
4-1 化学反応を伴う拡散方程式	238
4-2 境界条件	245
参考文献	247
第3章 数値計算法	259
第1節 概説	259
第2節 本研究で用いられた数値計算法: Time splitting と一次元 次元有限要素法の組み合わせ	267
2-1 数値計算法	267
2-2 Mixed - second - order derivatives の扱い	269
2-3 内部および外部境界条件の扱い	269
2-4 重みつき残差法 (Weighted - residual - method) による有限要素法	269
2-4-1 $\phi$ および $\theta$ 方向の方程式に対して	270
2-4-2 $\rho$ 方向の方程式に対して	277
第3節 “Upwind scheme” に導く重み関数	284
3-1 対称および非対称重み関数	284
3-1-1 内挿関数 (Interpolation function)	287
3-1-2 重み関数 (Weighting function)	288
3-2 線形対称重み関数 (Linear Symmetric weighting function) を用いたの計算結果と二次非対称重み関数 (Quadratic asymmetric weighting function) を用いたの計算結果の比較	288
3-2-1 一次元計算に対する諸条件	291
3-2-2 三つのタイプの一次元風の場合に対応する計算	291

3-2-3 変化するtopographyとtropopause heightの 効果を含む鉛直方向拡散方程式の計算例	296
3-2-4 複雑な風の場合を用いた計算例	302
参考文献	306
第4章 計算結果	309
第1節 CO-CH <sub>4</sub> 反応モデル	309
1-1 CH <sub>2</sub> O に対する定常状態近似の効果	309
1-2 CO-CH <sub>4</sub> 反応モデルに含まれるすべての種の典型的な濃度	310
1-3 反応モデルの計算結果に影響を及ぼすいくつかの要因	316
1-3-1 湿度	316
1-3-2 O <sub>3</sub> 濃度	316
1-3-3 NO <sub>x</sub> 濃度	317
1-3-4 鉛直高度	318
第2節 反応モデルを含む一次元拡散方程式	321
2-1 OHプロファイルに及ぼすNO <sub>x</sub> プロファイルの影響	321
2-2 OHプロファイルに及ぼす光分解速度係数(高度と太陽 天頂角の関数として与えられている)と緯度の影響	323
2-3 OHプロファイルに及ぼす湿度の鉛直分布とCO濃度の影響	324
第3節 反応モデルを含む三次元拡散方程式	326
3-1 仮想的な三次元風の場合および温度場などの計算諸条件	326
3-2 計算された濃度分布	331
3-2-1 CO および CH <sub>4</sub>	331
3-2-2 OHラジカル	331
参考文献	348
第5章 結 語	351
謝 辞	354

Appendix A	特殊な線形連立一次方程式の解法	355
A-1	係数行列が三角行列 (tri-diagonal matrix) の場合	355
A-2	係数行列が擬似三角行列 (semi-tri-diagonal matrix) の場合	357
A-3	係数行列がブロック三角行列 (block-tri-diagonal matrix) の場合	358
Appendix B	BDF (Backward Differentiation Formula) 法による CO-CH <sub>4</sub> 系反応モデル計算プログラム	361
Appendix C	三次元計算に対する "Splitting scheme + FEM" プログラム	370
C-1	プログラムのフローチャート	370
C-2	プログラムリスト	373

## 序 文

大気汚染に関連した研究テーマは、大きく三つに分類されるであろう。

- (i) 種々の汚染物質の濃度レベルや曝露時間、エアロソル粒子の粒径分布等の動植物等への影響について。
- (ii) 排出源における汚染物質の除去プロセスに伴う諸問題について。
- (iii) 大気中における汚染物質の物理的、化学的变化プロセスの解明とモデル化について。

この論文では、(iii)に属する問題ととりあげてみる。一般的に、(iii)の研究の最終目標は信頼できる濃度予測モデルの確立であり、また、そのモデルによる予測値に基づく排出源強度レベルのコントロールにあると思う(予測は、光化学スモッグの数時間から、CO-CH<sub>4</sub>系などの一年程度など様々であるが)。

この論文は、主として汚染物質の光化学反応に伴う問題ととりあげている。2編に分かれており、第I編では光化学スモッグ(炭化水素-NO<sub>x</sub>系)のモデル化について述べる。すでに、いくつかの反応モデルが提案されているが、光化学スモッグの特徴的な時間-濃度パターンを生み出すのに必要な反応モデルの基本構造を考え、簡単なモデルに導く。また、小型スモッグチェンバーを用いた反応実験によるいくつかの結果も含んでいる。この編では拡散に関する部分を含んでいないが、現象の空間的スケールでは100~200km四方、時間的には一日以内のオーダーである。

第II編は、CO-CH<sub>4</sub>系の光化学反応と地球的な規模での拡散現象のモデル化、および数値計算について述べる。普通、COは都市スケールの大気汚染において、反応物質としてよりもそれ自身の毒性の故に注目されるが、地球的な規模では反応物質として意味を持ち、COのグローバルな濃度分布はOHラジカルのグローバル分布に直接影響を与えるものとして重要である。CH<sub>4</sub>は地球大気に最も多く存在する炭化水素で、OHラジカルとの反応で始まるその酸化のプロセスは、対流圏において、COソースとしては人間起源のものに匹敵する。本編で扱う現象は空間的には地球規模、時間的には一年のオーダーである。

第Ⅰ編      都市スケールの大気汚染  
—— 光化学スモッグのモデル化 ——



## 第1章 緒言

光化学スモッグは1950年代にLos Angelesで問題となりはじめたが、 $\text{NO}_2$ —炭化水素—空気の混合物に光をあてると $\text{O}_3$ を生ずるというHaagen-Smit (Haagen-Smit, 1952<sup>(1)</sup>, Haagen-Smit and Fox, 1956<sup>(2)</sup>) の発見がスモッグの機構解明の端緒となった。以来、多くの努力がスモッグケエンバー実験、フィールドデータの解析、反応モデルのコンピュータシミュレーション等を通じて、① 反応に関与する物質のリストアップ、② 反応性の比較、③ 生成物分析、④ 反応速度をコントロールする気象学的な要因の解析、⑤ 反応機構のモデル化等に向けられた。本研究もこの方向の一端を担うものである。第2章では種々の汚染物質に関する大気化学反応をレビューし、第3章では小型のスモッグケエンバーを用いての反応実験の結果を示す。また、第4章ではシステム・ダイナミックスの解説から、化学反応が持つ正、負ループの性質を考察する。さらに、第5章では光化学スモッグモデルが持つ基本的なループ構造を考察し、簡単な反応モデルが得られることを示す。また、得られた反応モデルに対してモデルパラメータの推定を行ない、ならびに遊離基に対する定常状態仮定の影響を考察する。

さて、これらの研究の最終の目的は、いうまでもなく光化学スモッグによる大気汚染を抑制する方策の確立にある。光化学スモッグも含めて、都市大気汚染の制御には長期的な展望に立って地域における総排出量を一定以下に抑えるという方法と、緊急的な場合に、一時的に排出量をカットしたり交通量を再配分するという方法が併用される。光化学スモッグの反応実験により得られる反応物質の濃度や温度、光量等の因子と生成物質量(二次汚染物質としての $\text{O}_3$ やPANなど)の間のステイックな関係は(本編では第3章に關係する)、長期制御のための資料として使用され、たとえば自動車排ガスや工場排煙中の $\text{NO}_x$ 規制などに活かされる。また、短期的な制御は汚染質の拡散や反応に寄与する気象要因が一時的に非常に悪化すると予想される場合にとられるものである。すなわち、気象の予測値および排出源リストを用いて汚染質の拡散方程式により濃度予測し、それに基づいて排出源をコントロールすることとなる。ダイナミックな反応モデルは、この濃度予測に必要とされ

るものである。本編第5章がこの反応モデルの構成に少しでも役立てば幸いである。

## 第1章 参考文献

- (1) Haagen - Smit, A. J. (1952): Chemistry and physiology of Los-Angeles smog. Ind. Eng. Chem. 44, 1423.
- (2) Haagen - Smit, A. J. and M. Fox (1956): Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. Ind. Eng. Chem. 48, 1484.

## 第2章 大気化学反応

### 第1節 概説

本章では大気汚染，特に局所的（この言葉を地球規模に対するものとして用いる），光化学的に起こる大気汚染に係る光化学反応をレビューする。

地球の気圏は鉛直方向の温度分布を基準にして，下から対流圏，成層圏，中間圏と呼ばれる層から構成されている。それぞれの高度と温度プロファイルは，たとえばFig. 2-1<sup>(1)</sup>で示される。

大気化学反応では，太陽光が反応を起こさせる重要なエネルギー源となっているが，上空の $N_2$ ， $O_2$ ， $O_3$ ， $H_2O$ 等の分子がそれぞれの物質に特有な波長の光を吸収するので，我々の生活圏をおおっている対流圏にとどく太陽光のエネルギー分布は，たとえば笠原らによる結果を示せばFig. 2-2（オゾン等の価厚を $2.4\text{ mm}$ ， $H_2O$ の

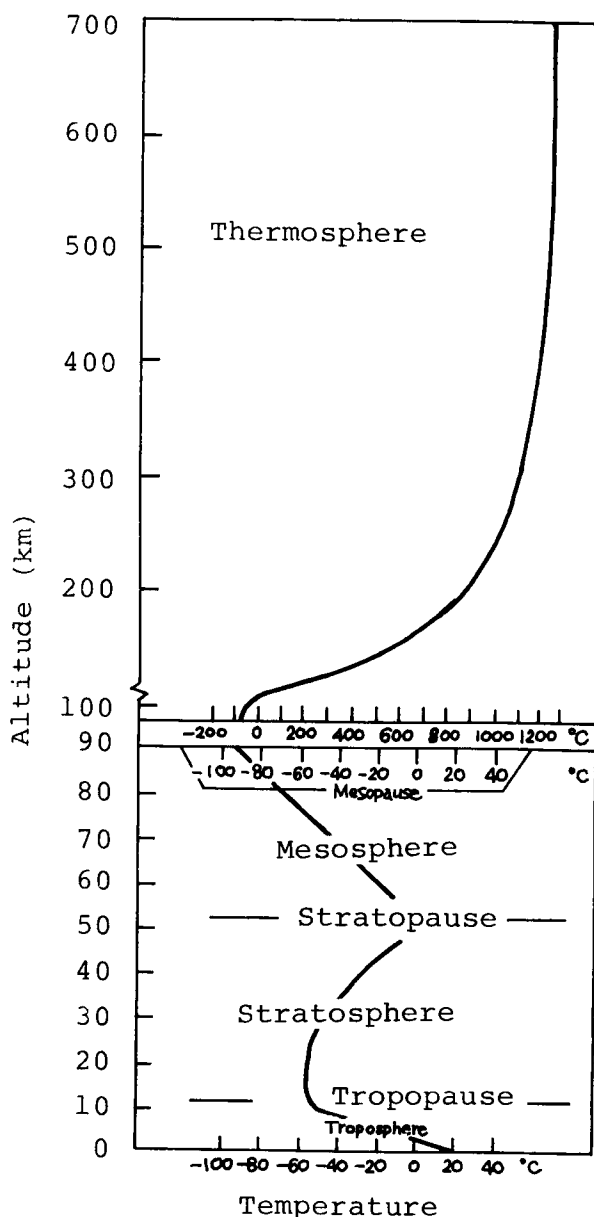


Fig.2-1. Atmospheric temperature profile (Taken from Seinfeld, 1975<sup>(1)</sup>)

等価厚を 2.0 cm, 粒状物質の影響ファクターを 1 として計算) となる。その短波長限界はほぼ 3000 Å である。特に, 生物に有害な影響を与える 3000 Å 以下の短波長の光は, O<sub>3</sub> 層 (20 ~ 30 km に濃度の極大点がある) ではほとんどがさえぎられる (Fig. 2-2 参照)。高層での光化学大気汚染とでもいふべきものは, この O<sub>3</sub> 層に関係がある。

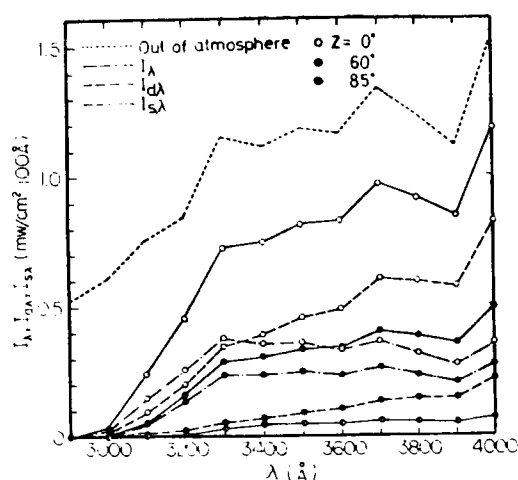
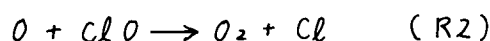
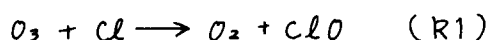


Fig.2-2. Total, direct and scattering radiation spectra in the lower atmosphere. (Taken from Kasahara et al. 1973<sup>(2)</sup>)

最近, オレフィンガス (CFCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>2</sub>) など, ハロゲン化合物が下記の反応を起こし, この O<sub>3</sub> 層を破壊することが指摘され, 重大な問題として認識されている<sup>(3)</sup>。フレオンは上空 30 ~ 40 km で光分解して (フレオンの光分解に適した波長の光が 30 ~ 40 km 地点まで透過してくる) ClO<sub>x</sub> (x は 0 か 1) を生成する。生じた ClO<sub>x</sub> は O<sub>3</sub> 分解の触媒としての役割を果たす。



さて, 低層での光化学大気汚染が光化学スモッグといわれるもので, 地表付近に届いた光がおもに NO<sub>2</sub>, アルデヒド (RCHO) の光分解および O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> の励起状態を引き起こし, O<sub>3</sub>, PAN 等の高濃度, エアロソルの生成をもたらすものである。本章では第 2 節で NO<sub>x</sub> - air 系の光化学反応, 第 3 節で Hydrocarbon - Aldehyde - NO<sub>x</sub> - air 系の光化学反応, 第 4 節で CO の反応, 第 5 節で SO<sub>2</sub> の反応を, それぞれ反応機構, 反応速度定数を中心にして概説する。この章に関連した成書としては Leighton<sup>(4)</sup>, Junge<sup>(5)</sup>, Tuesday<sup>(5a)</sup>, Seinfeld<sup>(4)</sup>, Dermerjian<sup>(4a)</sup> がある。

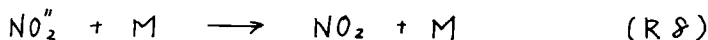
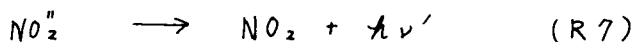
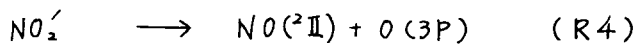
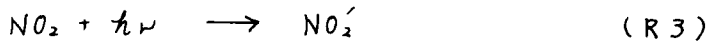
## 第2節 $\text{NO}_x$ - Air系の反応

### 2-1 $\text{NO}_x$ の反応

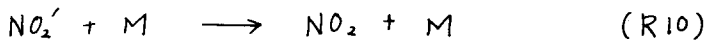
#### 2-1-1 $\text{NO}_2$ の光分解

##### (a) 分解機構

$\text{NO}_2$ の光分解反応は、高い $\text{O}_3$ 濃度を生み出す光化学スモッグの開始反応として重要な位置を占める。さて、 $\text{NO}_2$ がある波長 $\lambda$ (振動数 $\nu$ )の光を吸収して起こす反応は次のようである<sup>(\*)</sup>。



他に可能性のある反応として次式があげられる。



ここで問題となるのは、 $\text{NO}_2$ が光分解して原子酸素 $\text{O}$ を生成する反応(R4)である。反応(R4)が起こるかどうかは、吸収する光のエネルギーによる。たとえば、 $\text{NO}-\text{O}$ の結合解離エネルギーは $71 \sim 72 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ であり、波長 $4047 \text{ \AA}$ の光のエネルギーは、 $70.6 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ であるから、この波長では $\text{NO}_2$ は十分に解離しない。DickinsonとBaxterは最初に波長 $4047 \text{ \AA}$ と $3660 \text{ \AA}$ の間で反応(R2)の量子収量が大きく変ることを見出した。

##### (b) 反応速度定数の光量、波長依存性

反応(R4)の速度定数を計算する。 $\text{NO}_2$ がphotonを吸収して生じる励起分子 $\text{NO}_2'$ の生成速度は次式で与えられる。

$$\frac{d(\text{NO}_2')}{dt} = I_a = k_a(\text{NO}_2) \quad (2-1)$$

ここで、

$I_a$  ; 単位時間に単位体積に入ってくる光子数 (photons/cm<sup>3</sup>/sec)

$C$  ; 濃度 (molecules/cm<sup>3</sup>)

$k_a$  ; 吸収係数 (sec<sup>-1</sup>)

次式で定義される。  $k_a = \frac{I_a}{jC}$

$j$  ; 変換係数, 上式の両辺の単位を合わせるためのもの

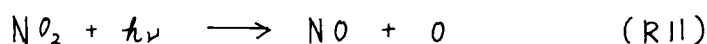
また,  $N_2$  が反応 (R4) で分解する割合 (量子収量) と  $\phi$  とすると, (R3) と (R4) と合わせた反応 (R11) の反応速度式は (2-2) 式であらわせる。

Table 2-1. Absorption rate of solar radiation by  $NO_2$ .<sup>(4)</sup>

Solar zenith angle (°)	$k_a$ (min <sup>-1</sup> )	
	(2900 - 3850 Å)	(3850 - 4150 Å)
0	0.43	0.37
20	0.42	0.35
40	0.37	0.32
60	0.25	0.23
80	0.08	0.07

Table 2-2. Quantum yield of  $NO_2$  photolysis reaction.<sup>(4)</sup>

Wave length (Å)	Quantum yield (-)
4358	0.00
4047	0.36
3660	0.92
3130	0.97
2700	1.00



$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = k_a \phi(\text{NO}_2) \quad (2-2)$$

吸収係数  $k_a$  は太陽光の場合、波長と天頂角によって変る。また、量子収量  $\phi$  は波長に依存する。Table 2-1 は  $k_a$  を、Table 2-2 は  $\phi$  の値を示す。さらに、Fig. 2-3 は Table 2-1, 2-2 から作製した天頂角  $0 \sim 80$  度の場合の  $k_a \phi$  を図示したものである。実大気中では光を吸収する他の物質も多く、 $\text{NO}_2$  の  $k_a$  は Table 2-1 より小さいと考えられるので、 $k_a \phi$  も Fig. 2-3 より小さい(第5章参照)。最近 Peterson は、高度に伴う photon flux の変化がこの速度定数値に反映されるべきであることを強調したが、このことは第II編で示れる。

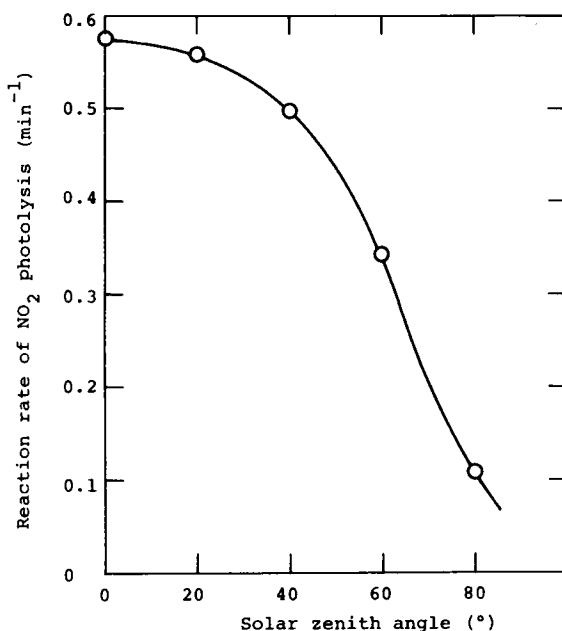


Figure 2.3. Reaction rate of  $\text{NO}_2$  photolysis,  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ , by solar radiation VS. solar zenith angle

## 2-1-2 反応機構

### (A) $\text{NO}_x - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 系

$\text{NO}_x - \text{air}$  系の光化学反応は光化学スモッグ反応系の重要な部分系として多くの研究がなされてきた。 $\text{NO}_2$  の光分解速度定の定量を目的として Ford & Endow (1957)<sup>(6)</sup>, Stephens (1966)<sup>(7)</sup>, Holmes ら (1973)<sup>(8)</sup>, Stedman ら (1973)<sup>(9)</sup> が、また、 $\text{NO}$  の  $\text{O}_2$  による暗酸化反応の速度定数決定を目的として Bufalini ら (1965)<sup>(10)</sup> が研究した。

Ford と Endow<sup>(6)</sup> は Table 2-3 の反応機構を提唱し、これが以後の研究の基

Table 2-3. Reactions in  $\text{NO}_x$ -air system.<sup>(6)-(10), (33)</sup>

---

R11	$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	*
R12	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	*
R13	$\text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	*
R14	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	*
R15	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	*
R16	$\text{NO}_3 + \text{NO} \longrightarrow 2\text{NO}_2$	*
R17	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO} + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	*
R18	$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	*
R19	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	*
R20	$\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	*
R21	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	
R22	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{wall}} 2\text{HNO}_3$	
R23	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_2$	
R24	$\text{HNO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$	
R25	$\text{NO} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$	
R26	$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{wall}} \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$	
R13'	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	
R13''	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{M} \longrightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}$	
R13'''	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH}$	
R22'	$\text{HNO}_3 + h\nu \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	
R23'	$2\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	

---

\* These reactions are included in Ford & Endow's paper(1957).<sup>(6)</sup>



本となっている。

Holmesら<sup>(2)</sup>は, Table 2-3の機構(R11~R21)にもとづいて $O$ ,  $O_3$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_3$ について擬定常状態を仮定することによって得た $NO_2$ の反応速度式の変形(2-2')式を,  $NO_x$ のほとんどが $NO$ と $NO_2$ であるという条件(2-3)式のもとで積分して(2-4)式を得た。

$$\frac{-2k_{11}}{\frac{d \ln(NO_2)}{dt}} = 1 + \frac{k_{15}(M)}{k_{14}} + \frac{k_{17}(M)(NO)}{k_{14}(NO_2)} + \frac{k_{12}(M)(O_2)}{k_{14}(NO_2)} \quad (2-2')$$

ただし,  $(M)$ は third body の濃度を示す。

$$(NO) = (NO)_0 + (NO_2)_0 - (NO_2) \quad (2-3)$$

下付添字0は初期値であることを示す。

$$k_{11} = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ (1+R_1-R_2) \ln \frac{(NO_2)_0}{(NO_2)} + R_2 \left[ \frac{(NO_2)_0}{(NO_2)} - 1 \right] + [R_2(NO)_0 + R_3(O_2)] \left[ \frac{(NO_2)_0 - (NO_2)}{(NO_2)_0(NO_2)} \right] \right\} \quad (2-4)$$

ただし,  $\Delta t = t(tinal) - t(initial)$ ,  $R_1 = k_{15}(M)/k_{14}$ ,

$R_2 = k_{17}(M)/k_{14}$ ,  $R_3 = k_{12}(M)/k_{14}$  である。

$NO$  と  $O_2$  の初期濃度が0であれば, (2-4)式は(2-5)式に簡単化される。

$$k_{11} = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ (1+R_1-R_2) \ln \frac{(NO_2)_0}{(NO_2)} + R_2 \left[ \frac{(NO_2)_0}{(NO_2)} - 1 \right] \right\} \quad (2-5)$$

(2-4)式, (2-5)式はそれぞれ $N_2/O_2$ 中, および $N_2$ 中での $NO_2$ の光分解速度定数 $k_{11}$ の計算に使用できる。必要な反応速度定数値はTable 2-4で与えられる。

Stedmanら<sup>(3)</sup>は,  $O_3$ ,  $NO_x$ の分析に応答の速いケミルミネッセンス法による測定器を用いて, 反応開始後30秒以内のデータから $k_{11}$ を迅速に決められることを示した。反応開始後30秒以内では反応(R11), (R12)のみが有効で,  $(NO_2)$

の減少速度と  $(O_3)$  ,  $(NO)$  の増加速度が等しいと見なせる。

$$-\frac{d(NO_2)}{dt} = \frac{d(O_3)}{dt} = \frac{d(NO)}{dt} = k_{11}(NO_2) \quad (2-6)$$

$\frac{d(NO_2)}{dt}$  ,  $\frac{d(O_3)}{dt}$  ,  $(NO_2)$  の観測データから (2-6) 式を用いて  $k_{11}$  を計算する。さらに、光照射開始数分後では反応 (R13) が重要となり、(R11) , (R12) , (R13) の反応システムで  $(O)$  ,  $(O_3)$  に定常状態を設定できて、 $(O_3)$  に対する速度式から (2-7) 式が成立する。

$$k_{11}(NO_2) = k_{13}(NO)(O_3) \quad (2-7)$$

(2-7) 式から  $(NO)$  ,  $(NO_2)$  ,  $(O_3)$  の観測データと  $k_{13}$  (Table 2-4) の値を用いて  $k_{11}$  が計算できる。

#### (b) $H_2O$ を加えた系

$H_2O$  の光化学スモッグ反応に及ぼす影響は実験的にはまだ確定していないが<sup>(11)</sup> ,  $NO_x$  との反応としては亜硝酸 ( $HNO_2$  , nitrous acid) , 硝酸 ( $HNO_3$  , nitric acid) を生成するものとして期待される。

Gay, Jr.<sup>(12)</sup> らは、olefin -  $NO_2$  - air 系の光化学反応実験で、室素含有の生成物を分析した結果、 $HNO_3$  と推定される物質を見いだしたが、すべて器壁においてであった。また、Vaporize した  $HNO_3$  を反応槽に注入しても、長時間ほとんどがガス相に残っており、ガス相で生成した  $HNO_3$  が器壁に吸着することは考えにくいとしている。したがって、反応 (R22) は壁面におこる異相系反応 (heterogeneous reaction) であると推定している。また、 $HNO_3$  生成の別の経路、反応 (R63)

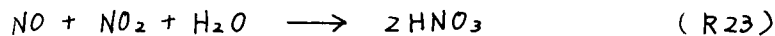


は、速度的に遅くて考えにくいとしている。

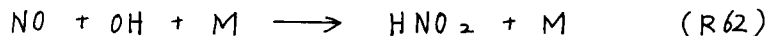
Miller<sup>(13)</sup> も、自動車排ガスの光化学反応実験から  $HNO_3$  の生成を研究した結果、 $HNO_3$  の生成がほぼ  $O_3$  と平行しておこることから、 $HNO_3$  の生成反応として反応

(R22)の方が(R63)よりも有力であること、および(R22)が異相系でおこることを予想している。なお、1973年9月のLos Angelesで、 $\text{HNO}_3$ 濃度の1時間値の最大値は10ppmであったことを報告している。

反応(R23)は、Leightonによれば<sup>(14)</sup>、"窒素酸化物と $\text{H}_2\text{O}$ の反応の中では定量的に研究されている唯一の反応"とされているものである。

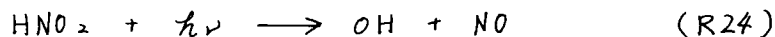


Kopczynski<sup>(15)</sup>らは、アルゼンチン -  $\text{NO}_x$  - air系の光化学反応実験の結果から、 $\text{NO}$ がシステムに存在している間は( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )が満足すべき物質収支を保つことから、 $\text{HNO}_2$ の生成反応(R23)および(R62)は

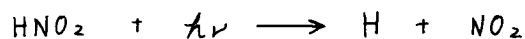


あまり重要なものではないと推定している。

$\text{HNO}_2$ の光分解は、まだ研究が十分ではないが、地表にとどく太陽光の波長からみて、反応(R24)



および次の反応が可能性ありとされている<sup>(14)</sup>。



### 2-1-3 反応速度定数

Table 2-3の反応の速度定数をTable 2-4に概括する。Table 2-4で文献値に2倍以上の開きのあるものは反応(R14)、(R15)、(R16)、(R18)、(R22)、(R23)、(R24)等である。特に、先にも述べたように、反応(R22)、(R26)は異相系で起こっている可能性が大きく、反応速度定数の決定はむずかしい。計算機によるシミュレーションを通じて決められることが多い。

Table 2-4. Reaction rate constants at about 290°K and 1 atm.  
(units ; ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> except \*, \*\*)

	Holmes etal. 1973 (8)	Stedman etal. 1973 (9)	Hecht etal. 1974 (17)	Demerjian etal. 1974 (17)	Niki etal. 1972 (17)
R12	2.33x10 <sup>-5*</sup>	20 <sup>+(29)</sup>	2.0x10 <sup>-5*</sup>	2.0x10 <sup>-5*</sup>	2.2x10 <sup>-5*</sup> xexp(510/T)* (19)
R13	29.5	25.5 (9)	20.8	23	29 3.18x10 <sup>2</sup> xexp(-1450/T) (20)
R14	1.38x10 <sup>4</sup>	6.5x10 <sup>3 (30)</sup>	1.38x10 <sup>4</sup>	8.1x10 <sup>3</sup>	1.38x10 <sup>4</sup> (21)
R15	4.50x10 <sup>-3*</sup>	2.0x10 <sup>3+(9)</sup>	2.2x10 <sup>-3*</sup>	2.2x10 <sup>-3*</sup>	3.81x10 <sup>-3*</sup> (22)
R16	1.48x10 <sup>4</sup>	3.2x10 <sup>4</sup>	1.5x10 <sup>4</sup>	0.66 -1.47x10 <sup>4</sup>	2.87x10 <sup>4</sup> (23)
R17	2.34x10 <sup>-3*</sup>	2.5x10 <sup>3+</sup>	3.5x10 <sup>-3*</sup>	3.4x10 <sup>-3*</sup>	5.91x10 <sup>-4</sup> x exp(584/T)* (24)
R18	7.62x10 <sup>-10*</sup> (26)	2.8x10 <sup>-4++ (9)</sup>			1.26x10 <sup>-10</sup> x exp(530/T)* (19)
R19	4.43x10 <sup>3</sup>	4.5x10 <sup>3</sup>	4.5x10 <sup>3</sup>	6.8x10 <sup>3</sup>	4.4x10 <sup>3</sup> 2.24x10 <sup>12</sup> x exp(861/T) (23)
R20	13.8**	14**	15**	15**	14** 7.44x10 <sup>15</sup> x exp(-10317/T)** (23)

Table 2-4. (continued)

R21	$1.06 \times 10^{-1}$	$9.5 \times 10^{-2}$	$4.6 \times 10^{-2}$	$0.48 - 1.1 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$1.81 \times 10^2 \times \exp(-2450/T)^{(20)}$
R22			$1.05 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.51 \times 10^{-5}^{(25)}$
R23			$2.1 \times 10^{-6*}$	$4.3 \times 10^{-6*}$	$3.6 \times 10^{-8*}$	$2.29 \times 10^{-9*}^{(27)}$
R24			$1.3 \times 10^{-2**}$	$k_{11}/4^{**}$	$k_{11}/2000^{**}$	$(28), (31), (32)$
R25			$2.5 \times 10^{-4}$			
R26			0.2			$^{*(34)}$
R23'						$1.4 \times 10^{-3}$

The rate constants of R13', R13'', R13''' and R22' will be discussed in the part 2 of this thesis.

\*  $\text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$ , \*\*  $\text{min}^{-1}$

+ Rate constants include the third body concentration.  $k(M)$ ;  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

++ Rate constants include oxygen concentration.  $k(O_2)$ ;  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

### 第3節 HC - Aldehyde - NO<sub>x</sub> - air系の光化学反応

#### 3-1 炭化水素, アルデヒドの反応性

都市大気にはガソリン, 燃料油, 溶剤等の燃焼プロセスや揮発を発生源として, 種々の炭化水素成分が含まれている。光化学スモッグの生成母体はこれら種々の有機化合物であって, その混合物のスモッグ生成能力を知るためには, 個々の成分の反応性を知らねばならない。この項では, まず都市大気中の炭化水素成分の実測例を示し, 次にNOの酸化速度, O<sub>3</sub>の生成能力等をもとにした種々の物質の反応性クラス分けに関する研究をまとめる。次項以降で炭化水素をパラフィン, オレフィン, アロマトイックス等に分類して, それらの物質のO, O<sub>3</sub>, OH等の反応機構, 速度定数について考察する。

##### 3-1-1 都市大気の炭化水素実測<sup>(39),(40)</sup>

日本での一つの例をあげると, 昭和50年7月15日~26日にわたって京都府の久山崎町(大阪の郊外で, 名神高速道路が近くを通過している)で実測がおこなわれた(試料の採取時間は午前6時である)。その結果, メタンを除く総炭化水素濃度は, 炭素濃度に変換して136.2 ppbC から1018.5 ppbCにわたり, 平均で433.2 ppbCであった。内訳は, 平均でパラフィンが36.1%, オレフィンが6.2%, アロマトイックスが55.7%である。分析の一例をTable 2-5の(a)に示す。同時にアルデヒド類も分析され, ホルムアルデヒドが, 平均6.3 ppb, 脂肪族アルデヒドが12.0 ppbである。

アメリカではLonnemanら<sup>(40)</sup>が1969年6月~8月にわたってNew YorkとNew Jerseyのいくつかの観測点で実測し, メタン, エタン, プロパン, ベンゼンを除く総炭化水素濃度として, 平均741.4 ppbC(4観測点)を得た。内訳は, パラフィンが平均49.4%, オレフィンが13.3%, アロマトイックスが37.3%であった。Table 2-5の(b)に一例を示す。パラフィン, オレフィン, アロマトイックスを発生源別に見れば, オレフィンはほとんど燃焼プロセスから生成すると考えられ, パラフィンとアロマトイックスはガソリンの主要要素であるから, 燃焼プロセスおよび揮発から生じると考えられる。

Table 2-5. Examples of hydrocarbon composition  
in urban area.

Ooyamasaki-cho, Osaka <sup>(a)</sup> July 18, 1975 <sup>(39)</sup>			Lincoln tunnel, New Jersey <sup>(40)</sup> (b)
acetylene	5.8 ppbc	1.0 <sup>*</sup>	1.0 <sup>*</sup>
ethlene	10.8 ppbc	1.86	1.33±0.14
propylene	5.4 *	0.93	0.61±0.07
1-butene	2.0 *	0.34	} 0.34±0.04
iso-butene	2.8 *	0.48	
sum of C <sub>4</sub> olefins			0.60±0.07
sum of C <sub>5</sub> olefins			0.53±0.08
sum of olefins	21.0 *	3.61	3.24±0.32
benzene	7.2 ppbc	1.24	
toluene	64.4 *	11.10	1.27±0.23
ethyl benzene	8.0 *	1.38	0.22±0.03
p-xylene	} 18.4 *		0.25±0.03
m-xylene		3.17	0.70±0.15
o-xylene	5.6 *	0.97	0.28±0.04
sum of C <sub>8</sub> aromatics			1.44±0.25
3 & 4 ethyl benzene			0.38±0.05
sec-butyl benzene			
1,2,4-trimethyl benzene			0.40±0.06
sum of aromatics	103.6 ppbc	17.86	3.87±0.58
ethane	3.4 ppbc	0.59	
propane	12.9 *	2.22	
n-butane	12.4 *	2.14	0.97±0.12
iso-butane	4.4 *	0.76	0.34±0.05
2,3-dimethyl butane	} 9.0 *		} 0.76±0.08
2-methyl pentane		1.55	
cyclopentane			

Table 2-5. (continued)

n-pentane	9.0 ppbc	1.55	0.62±0.07
iso-pentane	9.0 "	1.55	1.25±0.14
3-methyl pentane	3.0 "	0.52	0.34±0.04
2,4-dimethyl pentane			0.34±0.04
2,2,4-trimethyl pentane			0.27±0.23
n-hexane	6.6 "	1.14	0.36±0.05
n-heptane	16.1 "	2.78	
sum of paraffins	85.8 ppbc	14.80	6.81±0.92
-----			
Total non-methane hydrocarbons	210.4 ppbc	36.27	13.9±1.5

\* Relative concentration to acetylene.

(a) Methane is excluded from measurements.

(b) Methane, ethane, propane and benzene are excluded from measurements.



### 3-1-2 炭化水素, アルデヒドの反応性クラス分け

これについては多くの研究があるが、大別すれば次の二種類になる。(1) 実際にサエンバー実験をして,  $\text{NO}_2$  濃度が最大値に到達するまでの時間(あるいは  $\text{NO}$  の酸化速度)や最大  $\text{O}_3$  濃度によって反応性を比較するもの<sup>(41),(42),(43),(46)</sup>, (2)  $\text{OH}$  ラジカル等との反応速度定数を比較したり<sup>(44)</sup>,  $\text{CO}_2$  や  $\text{HCOOH}$  にまで分解する間に何個の  $\text{O}_3$  を生成し得るかということを確認したりする半理論的考察である<sup>(45)</sup>。

Table 2-6 (a) は EPA<sup>(44),(46)</sup> によるもの, Table 2-6 (b) は  $\text{OH}$  ラジカルとの反応速度定数をもとにしたもの<sup>(44)</sup>, Table 2-6 (c) は  $\text{O}_3$  生成の推定されたポテンシャルをもとにしたものである<sup>(45)</sup>。

反応性を評価する一般的な規則は次のようにまとめることができる。

#### ① オレフィン

内部に二重結合があるものの方が, 端に二重結合を持つものより反応性が高い。また, 二重結合の部分に置換基がついているほど反応性が高い。

#### ② アロマトイックス

ベンゼン環の置換基がふえるほど反応性が高い。異性体は, メタン化合物の方がオルトやパラ化合物よりも反応性が高い。

#### ③ パラフィン

一般に反応性が低い, 炭素数の多いものほどより反応的である。

この項のはじめで, 炭化水素混合物の反応性を予測するために個々の物質の反応性を調べると述べたわけであるが, 必ずしも混合物の反応性が個々の物質の反応性の和として求められないことが報告されている<sup>(47),(48)</sup>。いわゆる相乗効果 (synergistic effect) と呼ばれるもので, 反応性を促進するものと抑制するものがある。抑制効果を積極的に利用して光化学スモッグを抑えようとしたものに Gitcheil らの研究がある<sup>(49),(50)</sup>。Gitcheil らは, 光化学スモッグで  $\text{OH}$  ラジカルが重要な物質であることに注目して, 引き換かれやすい  $\text{H}$  原子を持つ分子で, 新たに  $\text{OH}$  ラジカルを作り出さないような物質を添加することを考えた。フェノール (c1ccccc1O), ベンズアルデヒド (c1ccccc1C=O), アニリン (Nc1ccccc1) など,  $\alpha$ -炭素に  $\text{H}$  原子がついて

Table 2.6-a. EPA Reactivity Classification of Organics<sup>(46)</sup>

<u>Class I. nonreactive</u>	<u>Class II. reactive</u>	<u>Class III. reactive</u>	<u>Class IV. reactive</u>	<u>Class V. reactive</u>
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> paraffins	Mono-tertiary- alkyl benzenes	C <sub>4</sub> <sup>+</sup> paraffins	Primary and secondary alkyl benzenes	Aliphatic olefins
Acetylene	Cyclic ketones	Cycloparaffins	Dialkyl benzenes	-Methyl styrene
Benzene	Tertiary-alkyl acetates	Styrene	Branched alkyl ketones	Aliphatic aldehydes
Benzaldehyde	2-Nitropropane	n-Alkyl ketones	Primary and secondary alkyl alcohols	Tri- and tetra-alkyl benzenes
Acetone		Primary and secondary alkyl acetates	Cellosolve acetate	Unsaturated ketones
Methanol		N-methyl pyrrolidone	Partially halogenated olefins	Diacetone alcohol
Tertiary-alkyl alcohols		N,N-dimethyl acetamide		Ethers
Phenyl acetate		Partially halogenated paraffins		Cellosolves
Methyl benzoate				
Ethyl amines				
Dimethyl formamide				
Perhalogenated hydrocarbons				
Reactivity rating 1.0	<u>3.5</u>	<u>6.5</u>	<u>9.7</u>	<u>14.3</u>

Table 2.6-b. Reactivity Classification of Hydrocarbons and CO Based on Reaction with Hydroxyl Radicals<sup>(44)</sup>

<u>Class I.</u>	<u>Class II.</u>	<u>Class III.</u>	<u>Class IV.</u>	<u>Class V.</u>
Methane	CO	Benzene	p-Xylene	2-Methyl-2-butene
	Acetylene	Propane	p-Ethyltoluene	2,3-Dimethyl-2-butene
	Ethane	n-Butane	o-Ethyltoluene	$\alpha$ -Limonene
		Isopentane	o-Xylene	
		Methyl ethyl ketone	Methyl isobutyl ketone	
		2-Methyl pentane	m-Ethyltoluene	
		Toluene	m-Xylene	
		n-Propylbenzene	1,2,3-Trimethylbenzene	
		Isopropylbenzene	Propylene	
		Ethylene	1,2,4-Trimethylbenzene	
		n-Hexane	1,3,5-Trimethylbenzene	
		3-Methylpentane	cis-2-Butene	
			$\beta$ -Pinene	
			Ethylbenzene	1,3-Butadiene
Reactivity ref. to methane 1	18 - 33	180 - 900	1000 1530 - 8750	9670 10000 - 18800

Table 2.6-c. Reactivity Classification Based on Ozone Formation Potential (45)

<u>Class I.</u>	<u>Class II.</u>	<u>Class III.</u>	<u>Class IV.</u>	<u>Class V.</u>
CO	Formaldehyde	Propionaldehyde	n-Butane	trans-2-Butene
Methane	Acetaldehyde		Propylene	m-Xylene
Acetylene	Ethylene		Butyraldehyde	1,2,4-Trimethylbenzene
Ethane			Benzene	Toluene
Reactivity O <sub>3</sub> formation potential 1 ppm	1 - 4 ppm	4 - 6 ppm	6 - 8 ppm	8 - 16 ppm

いない物質の添加で反応が抑制されることを認識した。

### 3-2 オレフィンの反応

オレフィンは大気中の全炭化水素(メタンを除く)のうち10%前後を占め(Table 2-5参照), しかも最も反応的な種であるため(Table 2-6 参照), スモッグケエンバーによる反応実験の対象としても一番多くとりあげられてきた。大気中のオレフィンはガソリン等の燃焼プロセスから生成すると考えられ, その主成分はエタレン, プロピレン, ブテン等, 比較的炭素数の少ないものと考えられる。

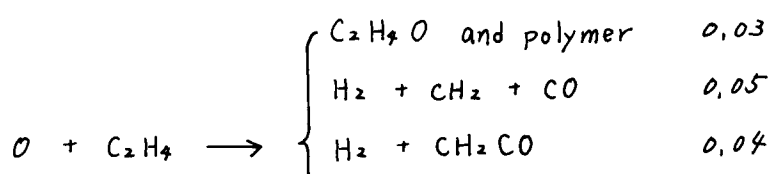
オレフィンに対する攻撃的な種として, 当初  $O$ ,  $O_3$ ,  $RO_2$  ラジカルが考えられてきたが,  $RO_2$  ラジカルとの反応速度定数は, 熱力学的な推定から小さすぎるものと見なされ<sup>(51)</sup>, 現在は  $RO_2$  ラジカルの代りに  $OH$  ラジカルが重要な種と考えられている。以下に  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$  存在下での  $O$ ,  $O_3$ ,  $OH$  とオレフィンの反応機構および反応速度定数を概説する。

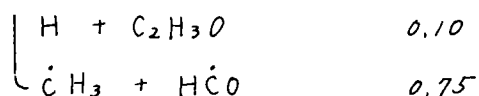
#### 3-2-1 オレフィン- $O$ 反応

##### (a) 反応機構

オレフィンと原子状酸素の反応では, 二重結合部への  $O$  の付加反応と  $H$  原子の引き抜きが考えられるが, 付加の可能性が大きく,  $H$  原子の引き抜きはほぼ無視してよい。

Cvetanovic<sup>(52)</sup> は, オレフィンへの  $O$  の付加機構を提案した。プロピレンに対する例を Fig. 2-4 に示す。最初に三重項状態のバイラジカル(biradical)を生成し, それが分解するか, あるいは第3の物質と衝突して一重項へ安定化するということである。Fig. 2-4 の各プロセスが, それぞれどのような割合で起こるかについては不確かな点が多いが, Cvetanovic<sup>(52)</sup> は, エタレンと  $O$  の反応の生成物を研究して, 次のように推定した。





すなわち，Cvetanović は二つのラジカル（メチルラジカルとホルミルラジカル）に分解するプロセスが最も重要なものと考えている。

さらに， $\text{O}_2$ ， $\text{NO}$ ， $\text{NO}_2$  の存在下では，Fig. 2-4 の初期過程に続いて多くの反応が起こり，その途中に  $\text{NO}$  の  $\text{NO}_2$  への酸化という光化学スモッグの特徴的な機構も含んでいる（次項で述べるオレフィン -  $\text{OH}$  反応と相まって）。この反応システムを系統的に整理したのが Kerr と Demerjian ら<sup>(53), (48)</sup> と Hecht ら<sup>(46)</sup> である。

Hecht らは，Cvetanović のエタレンに対する結果を延長して，二つのラジカル（アルキルラジカル， $\text{R}$ ，ヒアルコキシルラジカル， $\text{RCO}$ ）を生成する機構を採用し，それに対して Demerjian らは，バイラジカルとして行動するという少し異なる機構を提案している。

Fig. 2-5 a, b に Hecht の機構を

1-ブテン，2-ブテンに適用したも

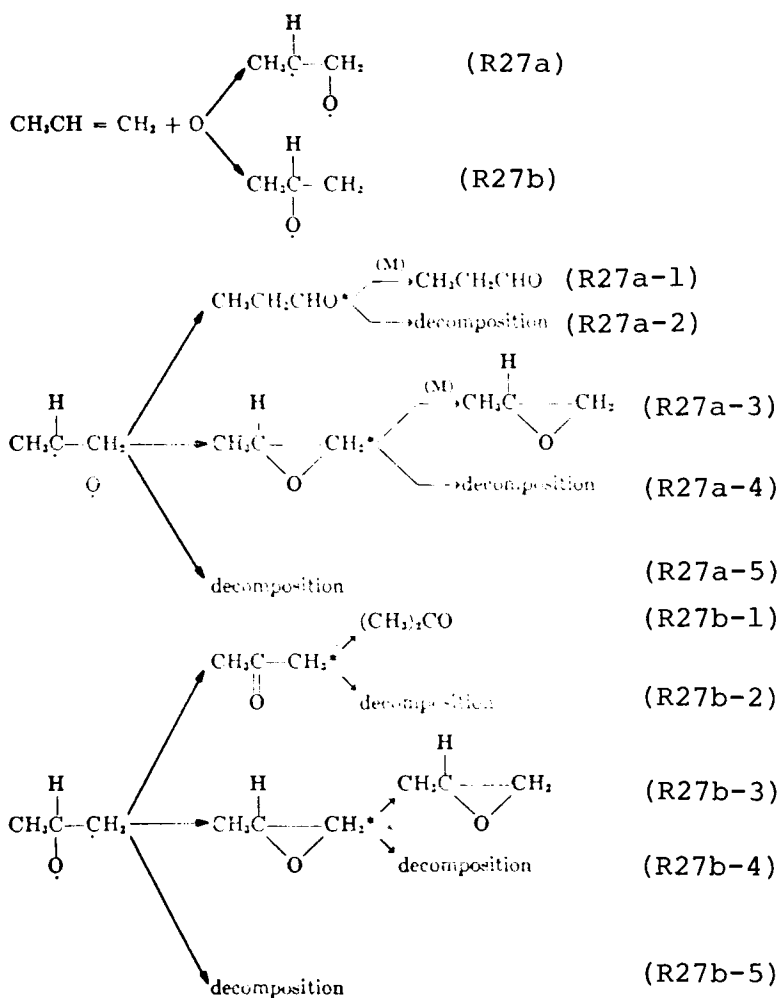


Fig.2-4. Mechanism of Olefin- $\text{O}^{(3\text{P})}$  reaction by Cvetanovic.<sup>(4)</sup>

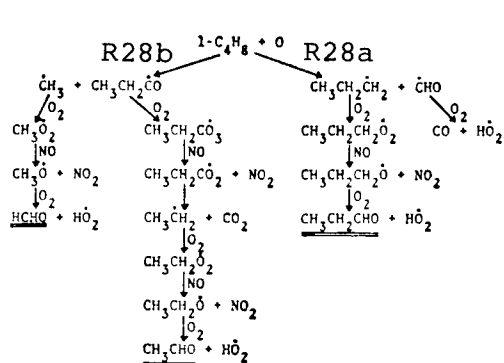


Fig.2-5a. Schematic flow of 1-butene- $O(^3P)$  reaction in 1-butene- $NO_x$ -air system from Kitada et al. (55)

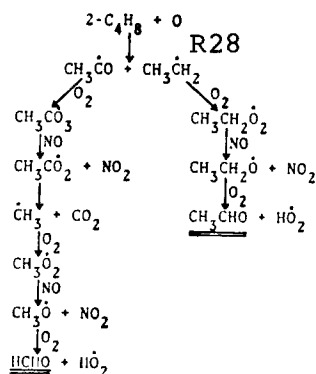


Fig.2-5b. Schematic flow of 2-butene- $O(^3P)$  reaction in 2-butene- $NO_x$ -air system from Kitada et al. (55)

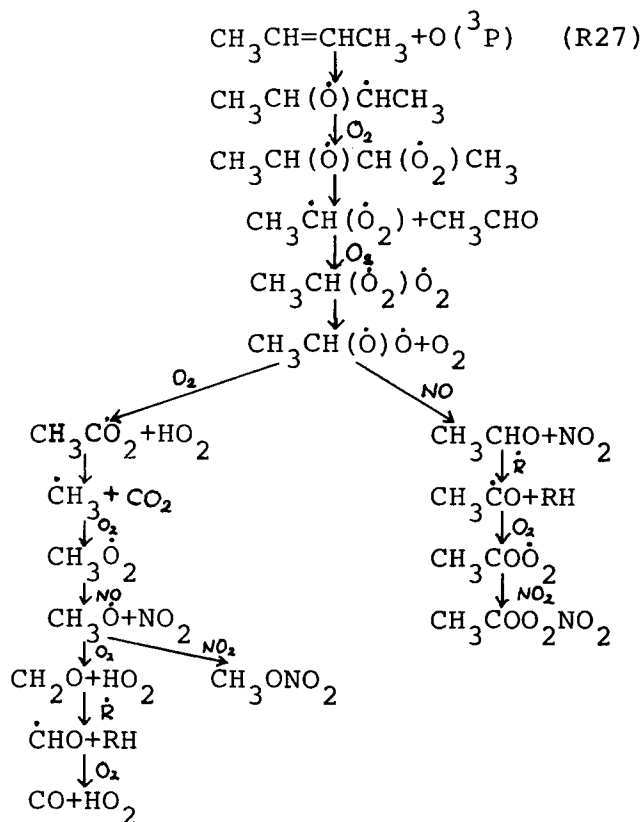


Fig.2-5c. Schematic flow of 2-butene- $O(^3P)$  reaction in 2-butene- $NO_x$ -air system.

の<sup>(55)</sup>を, Fig. 2-5 C に 2-ブテンに対する Demerjian の機構を示す。どちらの機構がより正しいかは未確定であるが, どちらを採用したとしても主生成物はほぼ同じである。

Fig. 2-5 に含まれているラジカルと  $O_2$ ,  $NO_x$  の反応については, 2-3-6 で述べる。

## (b) 反応速度定数

各種オレフィンと O の反応速度定数は, 1961 年以前のものについては Leighton<sup>(52)</sup>

Table 2-7. Rate constants of olefin- $O(^3P)$  reactions at about 290°K and 1 atm.

	(57), (58) Ford et al.	(52), (58) Cvetanovic	(56), (59) Cvetanovic
Ethylene	$1.1 \times 10^{3*}$	$4.2 \times 10^{2+}$	$0.88 \times 10^3$ $8.32 \times 10^3 \times \exp(-565/T)$ (35)
Propylene		$2.5 \times 10^{3+}$	$5.1 \times 10^3$ $6.20 \times 10^3 \times \exp(-38/T)$ (35)
1-Butene	$7.4 \times 10^{3*}$	$2.7 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$
iso-Butene	$3.2 \times 10^{4*}$	$1.1 \times 10^{4+}$	$2.2 \times 10^4$
cis-2-Butene	$2.5 \times 10^{4*}$	$9.5 \times 10^{3+}$	$2.1 \times 10^4$
trans-2-Butene		$1.3 \times 10^{4+}$	$2.5 \times 10^4$
n-1-Pentene	$7.0 \times 10^3$		
cis-2-Pentene	$2.7 \times 10^{4*}$	$1.0 \times 10^{4+}$	

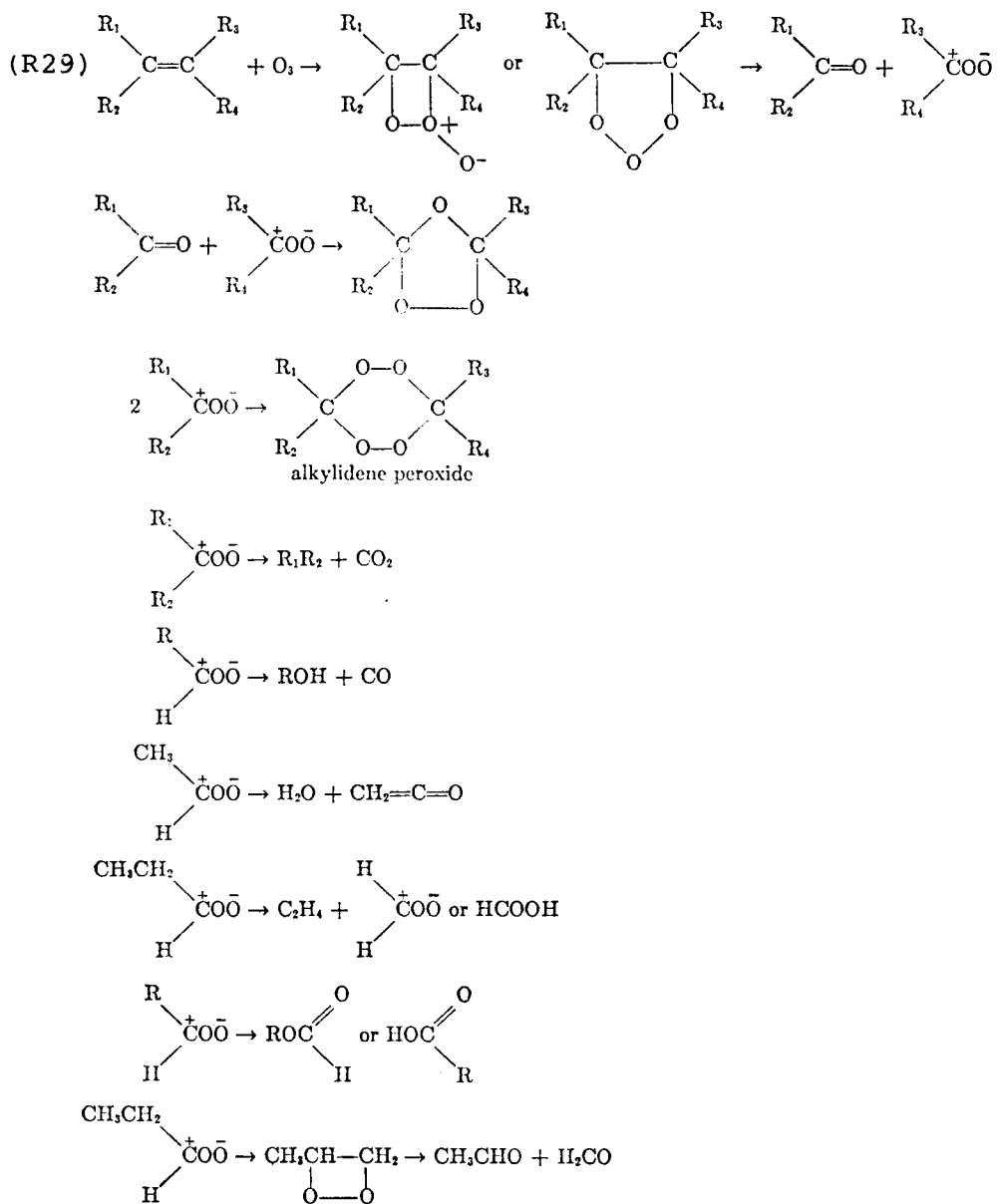
The units of rate constants are  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

\* Based on Ford and Endow's<sup>(57)</sup> value (1957) for cis-2-pentene and the relative rates by Cvetanovic<sup>(58)</sup>.

+ Based on Cvetanovic's value for 1-butene and the relative rates by Cvetanovic<sup>(58)</sup>.



Table 2-8. Criegee mechanism for  $O_3$ -olefin reaction.



によって、それ以後のものについては秋元<sup>(54)</sup>、Demerjianら<sup>(49)</sup>がそれぞれ整理している。Fig. 2-4の個々のプロセスについての速度定数は、O-オレフィン反応実験の生成物分析から推定されているものもあるが、<sup>(49)</sup>詳細は明らかでない。

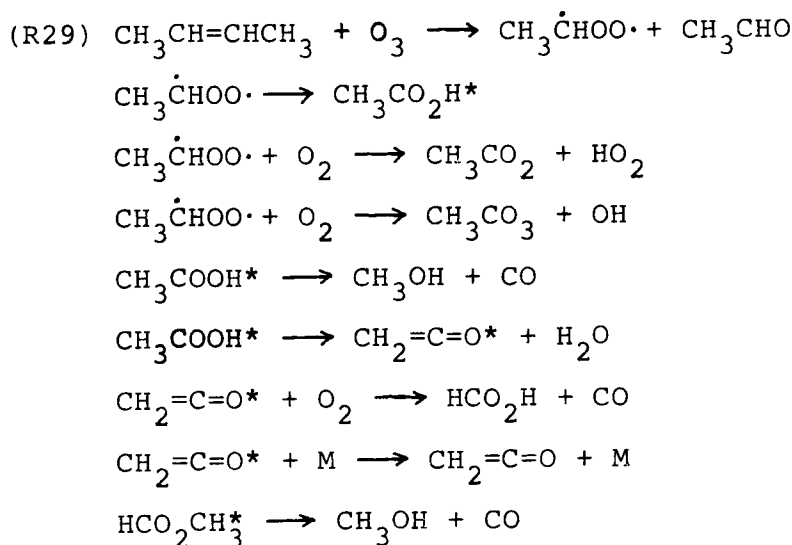
Table 2-7に各種オレフィンについての速度定数を示す。

### 3-2-2 オレフィン - O<sub>3</sub> 反応

#### (a) 反応機構

ガス相のオレフィンとO<sub>3</sub>の反応機構として自然に考えられるのは液相に対するCriegeeの機構<sup>(60)</sup>である。Criegeeの機構(Table 2-8)はオレフィンにO<sub>3</sub>が付加した中間体を経て、カルボニル基を持つ化合物と両性イオン(zwitterion)あるいはバイラジカル(biradical)を生み出すものである。Bufaliniら<sup>(61)</sup>、Walterら<sup>(62)</sup>は、オレフィン - O<sub>3</sub>の反応実験から、オレフィンの減少量を説明するために反発的な種を生み出すCriegee機構が都合のよいものであることを指摘している。この機構にしたがって、trans-2-butene に対してWalterらは<sup>(62)</sup> Table 2-9を提案している。

Table 2-9. Mechanism of O<sub>3</sub>-olefin reaction in O<sub>3</sub>-olefin - O<sub>2</sub> system.<sup>(62)</sup>



## (b) 反応速度定数

O<sub>3</sub> とオレフィンの反応速度定数は、OやOHとのそれに較べて  $\times 10^{-4} \sim 10^{-5}$  程度の大きさしかなく、それが光化学スモッグにおけるO<sub>3</sub>-オレフィン反応の意味を比較的薄くしている。しかしながら、O<sub>3</sub>は光化学スモッグの指標となる重要な物質であり、その濃度に影響を及ぼすこれらの反応は無視できない。

反応速度定数を Table 2-10 に示す。

Table 2-10. Rate constants of O<sub>3</sub>-olefin reactions at about 290°K and 1 atm.

	(63), (64) Vrbaski et al.	(56) Akimoto	(61) Bufalini et al.	
Ethylene	$5.9 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$	13.6x (110) exp(-2560/T)
Propylene	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$		9.22x (110) exp(-1900/T)
1-Butene	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	4.38x (111) exp(-1686/T)
iso-Butene	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$		
cis-2-Butene	$4.3 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^{-2}$	$4.9 \times 10^{-1}$	4.69x (111) exp(-956/T)
trans-2-Butene	$5.3 \times 10^{-2}$	$5.2 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-1}$	$3.9 \times 10^{-1}$
1-Pentene	$1.2 \times 10^{-2}$			
cis-2-Pentene	$3.3 \times 10^{-2}$			
trans-2-Pentene	$4.1 \times 10^{-2}$			
2-Methyl-1-butene	$1.3 \times 10^{-2}$			
3-Methyl-1-butene	$9.8 \times 10^{-3}$			
2-Methyl-2-butene	$3.8 \times 10^{-2}$		1.10	

The units are  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

### 3-2-3 オレフィン - OH 反応

#### (a) 反応機構

OH ラジカルは Leighton によって炭化水素を減少させる可能性を持つ種として指摘されていたが、推定的な段階であった。その後、 $\dot{R}O$ ,  $\dot{R}O_2$ ,  $\dot{R}CO$ ,  $\dot{R}CO_3$  等のラジカルが直接炭化水素と反応するプロセスは室温程度では見込が薄いということ<sup>(51)</sup>が、熱力学的な反応速度定数の推定から明らかにされ、OH ラジカルの役割が再び注目されてきた。さらに、Heicklen<sup>(66)</sup>が OH,  $H_2O$  ラジカルを chain carrier とする光化学スモッグの連鎖機構を提案して (Leighton の機構を改良) から、すべてのスモッグモデルに OH ラジカルが重要な役割を果たしている。

さて、オレフィンに対しては二重結合への付加反応が最も起こりやすい。 $O_2$ ,  $NO_x$  存在下でのオレフィン - OH 反応に続いて起こるスキームがいくつか提案<sup>(46), (48), (53), (66)</sup>されている。相互に大きな違いはないが、OH の付加によって生じたラジカル<sup>(51)</sup>の後の反応は推定の域を出ない。

Fig. 2-6a, b にオレフィン - OH と、それに継続する反応を示す。

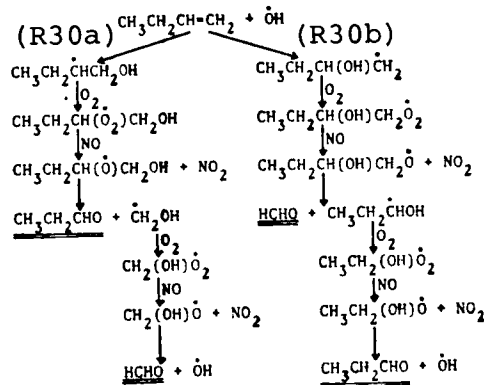


Fig.2-6a. Schematic flow of 1-butene-OH radical reaction in 1-butene- $NO_x$ -air system from Kitada et al.<sup>(55)</sup>

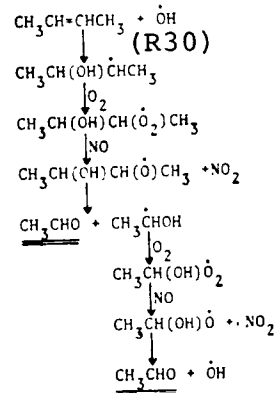


Fig2-6b. Schematic flow of 2-butene-OH radical reaction in 2-butene- $NO_x$ -air system from Kitada et al.<sup>(55)</sup>

#### (b) 反応速度定数

近年、データが蓄積され、レビューが出るようになった。速度定数として知るこ

とができるのは、オレフィン - OH の総括の反応速度定数である。各プロセスの速度定数、たとえば、下の三つのプロセスについては熱力学的な推定、あるいは最終生成物からの推測に頼るしかない。OやO<sub>3</sub>の場合も同じことである。

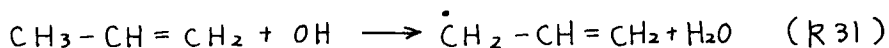
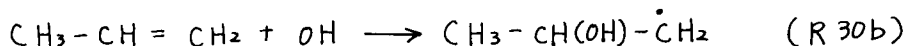
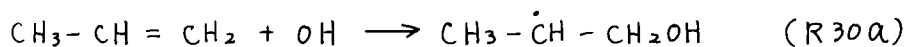


Table 2-11 に反応速度定数を示す。

Table 2-11. Rate constants of OH - olefin reactions at about 290°K and 1 atm.

	(37) Morris et al.	(44) Darnell et al.
Ethylene	$2.5 \times 10^3$	$3.33 \times 10^3 \exp(385/T)^{(112)}$
Propylene	$2.5 \times 10^4$	$3.7 \times 10^4$ $6.20 \times 10^3 \exp(540/T)^{(113)}$
1-Butene	$2.75 \times 10^4$	
iso-Butene	$9.5 \times 10^4$	
cis-2-Butene	$9.0 \times 10^4$	$7.9 \times 10^4$
trans-2-Butene	$1.05 \times 10^5$	
1-Pentene	$6.25 \times 10^4$	
2-Methyl-1-butene	$1.33 \times 10^5$	$1.18 \times 10^5$
2-Methyl-2-butene	$1.75 \times 10^5$	
2,3-Dimethyl-2-butene	$2.25 \times 10^5$	$1.64 \times 10^5$

The units are  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

### 3-3 パラフィンの反応

パラフィンとは、メタンを含めれば大気中で最も量の多い炭化水素である (Table 2-5 参照)。発生源はメタンの場合、自然からのものが多く、他のパラフィンの場合はガソリン等の主成分であるから、それからの揮発、燃焼などである。

パラフィンの反応性は低く (Table 2-6)、光化学スモッグモデルでは無視されることが多いが、Altshuller<sup>(68)</sup>、<sup>(69)</sup>、Bufalini<sup>(70)</sup>らは、*n*-ブタンの反応実験から、パラフィンでも量的に多ければ、かなりのオキシダントを生み出し得ることを示した。また、Chameides<sup>(71)</sup>は、田園地帯で観測される高濃度オゾンの説明としてメタンの可能性を示唆している。

#### 3-3-1 パラフィン - O, OH 反応

##### (a) 反応機構

パラフィンと O, OH の反応は O, OH による水素原子引き抜き反応である。パラフィンの場合、引き抜かれやすい水素原子の位置は、

Table 2-12. Mechanism of *n*-butane - O(<sup>3</sup>P), OH reactions in C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-O<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> system.<sup>(70)</sup>

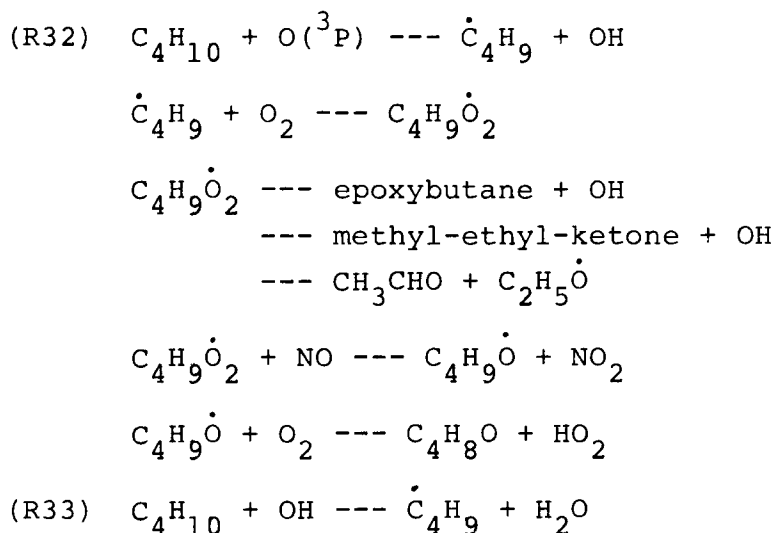


Table 2-13. Rate constants of  $O(^3P)$  - paraffin reactions at about 290°K and 1 atm.

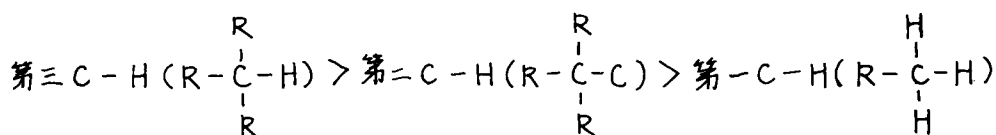
(11) Altshuller et al.		
Methane	8.1	$5.29 \times 10^4 \exp(-4550/T)$ (35)
Ethane	1.4	$6.20 \times 10^4 \exp(-3200/T)$ (35)
Propane		
n-Butane	81	
	35 - 39	
n-Pentane	98 - 116	
n-Hexane	150 - 170	

The units are  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

Table 2-14. Rate constants of OH - paraffin reactions at about 290°K and 1 atm.

(44) Darnell et al.			
Methane	$12^{(44)}$		$3.57 \times 10^3 \exp(-1710/T)$ (75)
Ethane	$390^{(44)}$	$430^{(79)}$	$2.81 \times 10^4 \exp(-1230/T)$ (72)
Propane	$3.2 \times 10^3^{(76)}$	$2000^{(79)}$	
n-Butane	$4.4 \times 10^3^{(77)}$		$2.66 \times 10^4 \exp(-560/T)$ (73)
iso-Butane		$3100^{(79)}$	$1.32 \times 10^4 \exp(-387/T)$ (72)
iso-Pentane	$4.9 \times 10^3^{(78)}$		
2-Methyl-pentane	$7.8 \times 10^3^{(78)}$		
3-Methyl-pentane	$1.1 \times 10^4^{(78)}$		
n-Hexane	$9.3 \times 10^3^{(78)}$		

The units are  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ .



の順である<sup>(67)</sup>。したがって、たとえば *n*-ブタンならば、二番目と三番目の炭素原子と結合している水素原子（第二 C-H）が、一番目と四番目についているもの（第一 C-H）よりも引き抜きやすい。

パラフィンと O<sub>3</sub> の反応は速度が遅くて問題にならないが、このことが高濃度 O<sub>3</sub> をもたらし得る一つの説明となる<sup>(70)</sup>。

O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 存在下での *n*-ブタンと O, OH の反応機構<sup>(70)</sup>を Table 2-12 に示す。

## (b) 反応速度定数

パラフィン - O の速度定数については Altshuller<sup>(41)</sup>ら、パラフィン - OH の速度定数については Darnall<sup>(44)</sup>らのレビューがある。Table 2-13 にパラフィン - O 反応の速度定数、Table 2-14 にパラフィン - OH 反応の速度定数を示す。Table 2-13 のエタンの速度定数については、研究者 Westenberg らの値は全般に（他の物質についても）低い値を与えている。

## 3-4 アロマトキシックスの反応

アロマトキシックスは反応性に富む種も多く（キシレン、トリメタルベンゼンなど、Table 2-6）、パラフィンと並んで大気中にも多く存在する（Table 2-5）重要な物質である。排出源について、アロマトキシックスはガソリンの成分であり、無鉛化に伴ってガソリン中の割合も増加している。さらに、溶剤も重要なソースである。光化学スモッグ中の反応機構は、オレフィンやパラフィンと違って未知の点が多く、今後の課題として残されている。

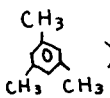
### 3-4-1 アロマトキシックス - O 反応

#### (a) 反応機構

アロマトキシックスと O の反応は、ベンゼン環の二重結合への付加反応ではじまる



ことを, Boockock<sup>(P0)</sup>ら, Grovenstein<sup>(P1)</sup>ら, Bonanno<sup>(P2)</sup>ら がベンゼンを用いて研究した。  
さらに, Kopczyński<sup>(P3)</sup>は, アルキルベンゼン-NO<sub>x</sub>系の光化学反応の生成分析によ  
り, アルキルベンゼン(キシレン, トリメタルベンゼン)の場合も二重結合へのO  
の付加反応がおこなっていることを推定した。

Kopczyński<sup>(P3)</sup>は Mesitylene (1, 3, 5-tri Methylbenzene )  
(25 ppm) - NO<sub>2</sub> (18 ppm) - O<sub>2</sub> (20%) - He (80%) 系の光化学反応で光照射  
2時間後の生成分析で次の結果を得た。

Products	after 2 hr irradiation
PAN	8.22 ppm
Mesitylene	3 ppm
Methylnitrate	3.67 ppm
Formic acid	1.33 ppm
Acyl peroxide	7.78 ppm
CO <sub>2</sub>	21.6 ppm
CO	3 ppm
Aldehyde	10.7 ppm

この結果から, オレフィン系炭化水素の光化学反応との類似点, 相異点として次  
のことをあげている。

#### 類似点

- (1) O原子の初期攻撃ではバイラジカルを生じる。
- (2) ガス状の生成物として, アルデヒド, PANを生成する。

#### 相異点

- (1) 生成物としてCOよりむしろCO<sub>2</sub>が多く見いだされる。
  - (2) 生成物に沸点の高い polymeric な物質が多い。
- ベンゼンとOの反応は次のプロセスで進むと予想できる。<sup>(P2)</sup>

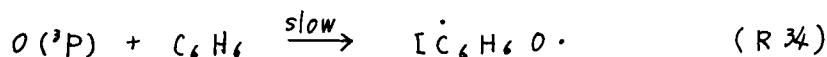
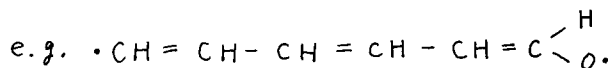
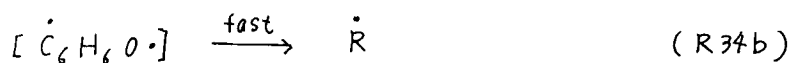
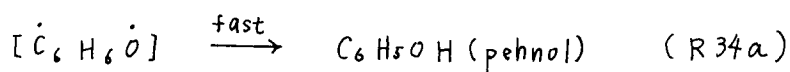


Table 2-15. Rate constants of  $O(^3P)$  - aromatics reactions at about 290°K and 1 atm.

	Rate constant ( $\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	
Benzene	$3.5 \times 10^{(84)}$	$2.74 \times 10^4 \exp(-2115/T)^{(74)}$
Toluene	$1.1 \times 10^{2(84)}$	$5.78 \times 10^4 \exp(-1940/T)^{(74)}$
o-Xylene	$2.6 \times 10^{2(84)}$	
m-Xylene	$5.2 \times 10^{2(84)}$	
p-Xylene	$2.7 \times 10^{2(84)}$	
1,2,3-Trimethyl -benzene	$1.7 \times 10^{3(84)}$	
1,2,4-Trimethyl -benzene	$1.5 \times 10^{3(84)}$	
1,3,5-Trimethyl -benzene	$4.1 \times 10^{3(84)}$	

Table 2-16. Rate constants of OH - aromatics reactions at about 290°K and 1 atm.

	Rate constant ( $\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	
Benzene	$5.6 \times 10^3^{(77)}$	$1.81 \times 10^3^{(114)}$
Toluene	$6.1 \times 10^3^{(77)}$	$9.68 \times 10^3^{(114)}$
o-Xylene	$1.9 \times 10^4^{(77)}$	
m-Xylene	$3.4 \times 10^4^{(77)}$	
p-Xylene	$1.8 \times 10^4^{(77)}$	
1,2,3-Trimethyl -benzene	$3.4 \times 10^4^{(77)}$	
1,2,4-Trimethyl -benzene	$4.9 \times 10^4^{(77)}$	
1,3,5-Trimethyl -benzene	$7.6 \times 10^4^{(77)}$	



(R34) がベンゼン環二重結合への付加反応, (R34a) がラジカル中間体のフェノールへの異性化反応, (R34b) が同じくラジカル中間体のリングの開裂, 新たなラジカル<sup>(82)</sup>の生成反応である。(R34b) はラジカル中間体の反応の10%程度である。

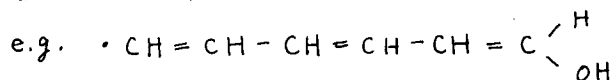
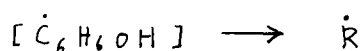
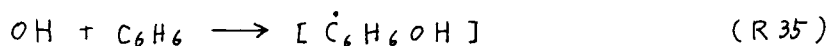
### (b) 反応速度定数

近年, データは拡充されてきた。Table 2-15 にアロマトックス-O 反応速度定数を示す。

#### 3-4-2 アロマトックス-OH 反応

##### (a) 反応機構

O 原子と同様の反応機構と推定される。したがって, ベンゼン環の二重結合への付加反応で始まり, ラジカル中間体を経てリングの開裂が生じる。



##### (b) 反応速度定数

Table 2-16 にアロマトックス-OH 反応の反応速度定数を示す。トリメタルベンゼンなどは反応的なオレフィンと同程度の大きい速度定数値を持つ。

#### 3-5 アルデヒドの反応

アルデヒドは主として内燃機関, ディーゼルエンジン, 焼却炉などでの不完全燃焼によって生成し, 環境大気にかなり存在する。

アルデヒドは、光化学スモッグにおいて、他の反応的な種(オレフィン, アロマティックス)と同程度の反応性を示し,  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  の酸化反応,  $\text{O}_3$  の生成に寄与する。<sup>(40), (55)</sup> アルデヒドの反応性は Table 2-5, 2-6 およびいくつかの文献によって知られる。

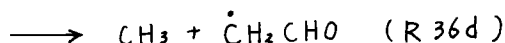
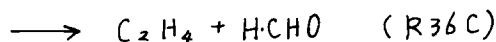
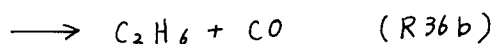
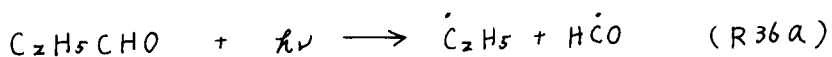
また, アルデヒドはオレフィンやアロマティックスの光化学反応における主要生成物の一つであり, アルデヒドの反応の研究は重要な問題である。

### 3-5-1 アルデヒドの光分解反応

#### (a) 反応機構

アルデヒドも  $\text{NO}_2$  と同様に太陽光を吸収して光分解を起こす。ただし, 次項に示すように, 地表にとどく波長(下限  $3000 \text{ \AA}$  程度)ではその分解速度定数は極めて小さい。

さて, アルデヒドが光分解するときは四つの様式が考えられる。<sup>(46)</sup> たとえば, フォロヒオンアルデヒドについては下記の様である。



四つのプロセスが生じる比率には波長依存性がある。地表にとどく短波長の限界に近い  $3130 \text{ \AA}$  では, いくつかの脂肪族アルデヒドの四つのプロセスの量子収量は Table 2-17 に示される。表から, プロセス(R36a)が最も量子収量が大きいが, さらに波長が短くなると( $2600 \text{ \AA} \sim 3000 \text{ \AA}$ ), プロセス(R36a, b, c)が同程度の割合で起こるようになる。したがって, 地表にとどく範囲の波長では, 二個のラジカルを生成するプロセス(R36a)を考慮すれば良いことがわかる。

#### (b) 分解速度定数

アルデヒドの地表付近の太陽光による分解速度定数は  $\text{NO}_2$  に較べてかなり小さく,

たとえば100分の1程度である (Fig. 2-3, 2-7 参照)

アルデヒド分解の速度定数 ( $k_a$ ,  $\phi$ ) は,  $k_a$  としてアセトアルデヒドの光吸収速度 ( $k_a^{(95)}$ ) を, また, 量子収量 ( $\phi$ ) として 0.5 を用いれば, 太陽の天頂角 ( $0^\circ \sim 80^\circ$ ) に対して Fig. 2-7 のようにあらわせる。

アルデヒド -  $\text{NO}_x$  - air 系の光化学反応を考える場合は, アルデヒドの直接光分解は重要な要素である。

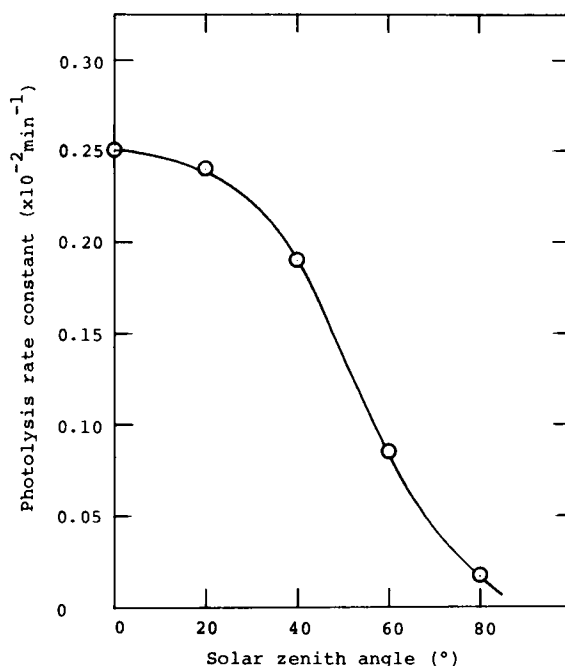
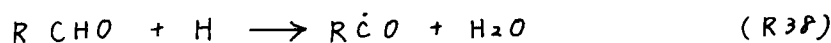
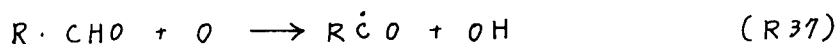


Fig.2-7. Photolysis rate constant of aliphatic aldehyde vs solar zenith angle.

### 3-5-2 アルデヒド - O, OH 反応

#### (a) 反応機構

アルデヒドと O 原子および OH ラジカルとの反応は, O, OH によるアルデヒド基 ( $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ) 中の H 原子の引き抜きではじまる。<sup>(96), (97)</sup>



$\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  存在下でのアルデヒドと O, OH の反応に継続する反応は, たとえば  $\gamma$ -ブロムオキシアルデヒドの場合, Fig. 2-8 のようにまとめられる。<sup>(95), (97)</sup> アルデヒドは Fig. 2-8 のスキームにしたがって, より分子量の少ないものに変化していく。

#### (b) 反応速度定数

O 原子との反応速度定数は, オレフィンの反応的なもの (たとえば  $\gamma$ -ブロムオレフィン, フテン等) にくらべて十分の一から数十分の一程度であり, 一方, OH 原子との反応速度定数はオレフィンのそれと同程度の大きさである。

Table 2-17. Quantum yields in the photolysis of aldehydes at wave length 3130Å.

	(a)	Quantum yield( $\phi$ ) (b)	3130Å (c)	(d)
CH <sub>3</sub> CHO	0.2-0.8	0.013	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	0.48	0.022	0.003	0.000
n-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> CHO	0.35	0.017	0.164	0.005
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO	0.72	0.03	—	0.006

(a), (b), (c) and (d); type of photolysis.

Table 2-18. Rate constants of O(<sup>3</sup>P) - aldehyde reactions at about 290°K and 1 atm.

	Rate constant (ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	
HCHO	2.2x10 <sup>2</sup> (88)	3.02x10 <sup>4</sup> exp(-1450/T) (20)
CH <sub>3</sub> CHO	4.7x10 <sup>2</sup> (56)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	3.4x10 <sup>2</sup> (89)	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	3.7x10 <sup>2</sup> (90)	
CH <sub>2</sub> =CHCHO	3.9x10 <sup>2</sup> (89)	

Table 2-19. Rate constants of OH - aldehyde reactions at about 290°K and 1 atm.

	Rate constant (ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	
HCHO	2.3x10 <sup>4</sup> (37)	4.54x10 <sup>4</sup> exp(-250/T) (20)
CH <sub>3</sub> CHO	2.3x10 <sup>4</sup> (37)	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	4.6x10 <sup>4</sup> (37)	

Table 2-18, 2-19 にそれぞれ、アルデヒド - O 反応, アルデヒド - OH 反応の速度定数をまとめる。

### 3-6 ラジカルの反応

炭化水素, アルデヒド - NO<sub>x</sub> - air 系の光化学反応では, 多種の有機ラジカルと OH, H<sub>2</sub>O, O, H などの無機ラジカルおよび遊離原子が発生し, 光化学スモッグで重要な役割を果たす。

Fig. 2-5, 2-6, 2-8 などにて, あてにその機能の一部をながめてきたわけであるが, ここでラジカルの関連する反応をま

とめる。ラジカ

ルの名称と分子式を Table 2-20 に示す。

一般に大気中では, 遊離ラジカルは活性が大きく, 反応性に富んでいるため,

Table 2-20. Radicals

Alkyl	$\dot{R}$	Peroxyformyl	$\text{HCO}\ddot{\text{O}}$
Alkoxyl	$\text{RO}\dot{\text{O}}$	Peroxyacyl	$\text{RCO}\ddot{\text{O}}$
Peroxyalkyl	$\text{ROO}\dot{\text{O}}$	Formate	$\text{HCO}\ddot{\text{O}}$
Hydroxyl	$\dot{\text{O}}\text{H}$	Acylate	$\text{RCO}\ddot{\text{O}}$
Hydroperoxyl	$\text{HO}\dot{\text{O}}$		
Formyl	$\text{HCO}\dot{\text{O}}$		
Acyl	$\text{RCO}\dot{\text{O}}$		

非常に低濃度 (たとえば, 大きくても  $10^{-6} \sim 10^{-9}$  ppm) であることが推定される。したがって, 直接測定は困難であり, 各種の反応生成物を通じていろいろな遊離ラジカルの存在が推定されている段階である。もちろんラジカルの関係する反応の速度定数を実験的に決定することも難しいことが多い。このような問題では, 反応系の熱力学的な考察やコンピュータによるシミュレーションによってその反応速度定

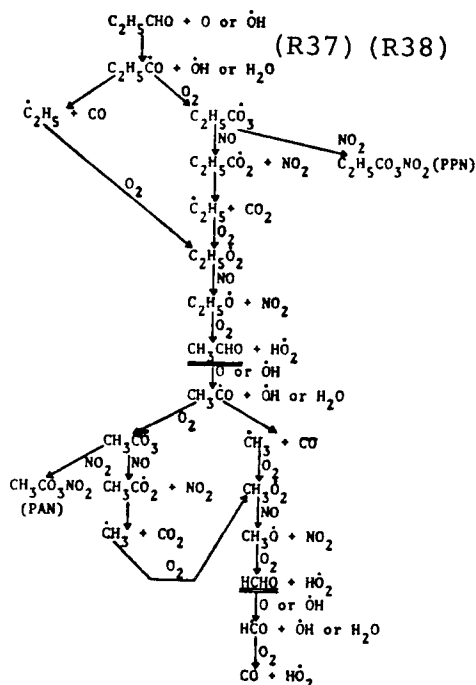


Fig.2-8. Schematic flow of aldehyde decomposition in aldehyde-NO<sub>x</sub>-air system from Kitada et al.<sup>(55)</sup>

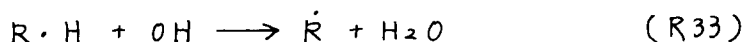
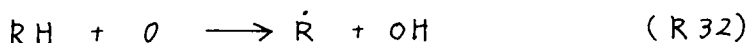
数を推定する方法がとられる。

### 3-6-1 $\dot{R}$ , $\dot{RO}$ , $RO_2$ ラジカルおよびバイラジカルの反応

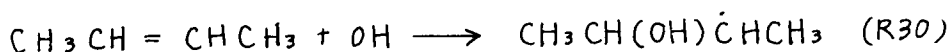
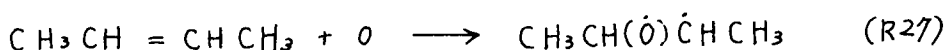
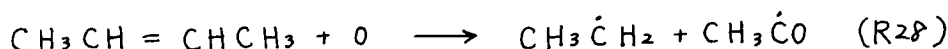
#### (a) $\dot{R}$ ラジカル

アルキルラジカルは、主として次の (1) ~ (5) のプロセスによって生成する。

##### (1) パラフィンと $O$ , $OH$ の反応



##### (2) オレフィンと $O$ , $OH$ の反応 (オレフィンとして 2-ブテンをとると)

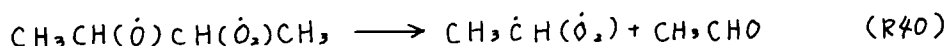


バイラジカルでもアルキルラジカルと同様の活性点を持つものは、アルキルラジカルの仲間としても認める。

##### (3) $RCO_2$ ラジカルの分解



##### (4) バイラジカルの分解



##### (5) アルデヒドの光分解



低温(たとえば,  $250^\circ C$  以下)で,  $O_2$  濃度が大きい(たとえば, 地表近くの大気はこの仲間に入る)場合,  $\dot{R}$  ラジカルはこの形のままでは反応を起こす速度は小さく, 主として直ちに  $O_2$  と反応して  $RO_2$  ラジカルを生成する。<sup>(41), (51)</sup>



反応 (R39), (R40), (R41) の速度定数として, Demerjian<sup>(54)</sup> らは (R39) については  $\dot{R}$  が  $\dot{C}H_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n\dot{C}_3H_7$  の場合に, (R41) については  $\dot{R}$  が  $\dot{C}H_3$  以外のすべての場合(たとえば, バイラジカルでアルキル基と同様の活性点に対する場合)について次の値を示している。



$$k_{39} = 1.3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{40} = 1.9 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{41} = 1.0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

ただし,  $\dot{R} = \text{CH}_3$  のとき, 3分子反応で (M) として (N<sub>2</sub>) をとる。

$$k_{41} = 5.9 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ for } \dot{R} = \text{CH}_3$$

## (b) $\text{RO}$ ラジカル

アルコキシルラジカルは, 次に  $\text{O}_2$  と反応して  $\text{HO}_2$  ラジカルを生成するという意味で, 光化学スモッグ反応で注目されている。<sup>(92),(93),(94)</sup>

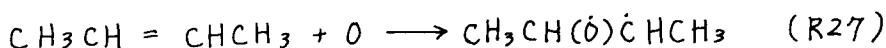
アルコキシルラジカルは,  $\text{NO}_x$  の存在する系では主として次の四種類の反応から生成する。

### (1) $\text{RO}_2$ と $\text{NO}$ の反応

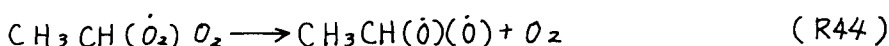
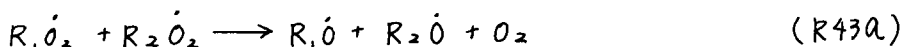


### (2) オレフィンと $\text{O}$ の反応

$\text{RO}$  と同じ活性点を持つバイラジカルの生成



### (3) $\text{RO}_2$ ラジカル同士の衝突, パーオキシのバイラジカルの分解



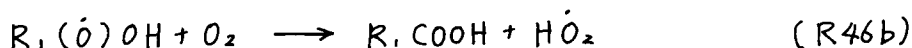
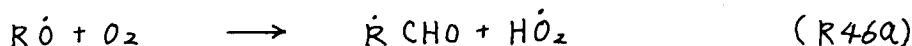
### (4) $\text{RONO}$ (アルキルナイトライト) の光分解

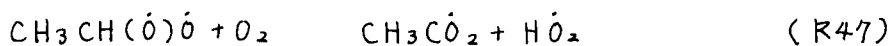


ただし, (4) の  $\text{RONO}$  は, (R45) の逆反応で生成するもので,  $\text{RO}$  ラジカルの供給源としては問題にならない。また, (R43) は低濃度のラジカル同士の衝突が必要であるから, 速度的に (R42), (R44) と対抗できないと考える。

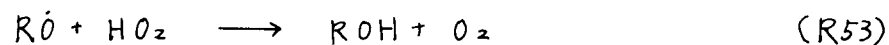
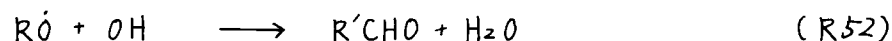
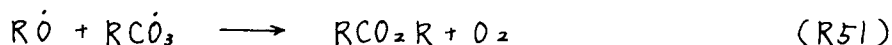
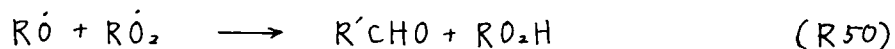
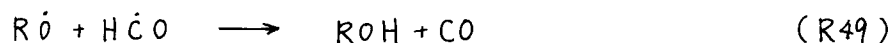
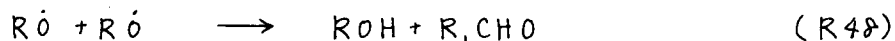
$\text{RO}$  の消費反応として重要なのは, 見かけの消費反応も含めて

### (1) $\text{O}_2$ が H 原子を引き抜いて $\text{HO}_2$ ラジカルを生成する反応





(2)  $\text{R}\dot{\text{O}}$  と他のラジカルとの反応



(3)  $\text{R}\dot{\text{O}}$  と  $\text{NO}_2$  の反応



である。このうち、反応 (R46), (R47) は Fig. 2-5, 2-6, 2-8 にも見られる通り、光化学反応で  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  酸化の連鎖反応の一部を構成する重要な反応である。(R48) ~ (R53) のラジカル同士の再結合反応は低濃度のラジカル同士の衝突を必要とすることから、反応系に  $\text{NO}_x$  が少しでも残っている状態では (R54) などの反応に対抗できないと考えられる。もちろん、 $\text{NO}_x$  が除外された状態では連鎖終止の反応として機能すると思われる。

(R42) ~ (R54) の反応の速度定数は

$$k_{42} = 4.7 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{CH}_3\text{CH}(\dot{\text{O}}_2)\text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}_2, \text{etal.})$$

$$\sim 4.9 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{CH}_2(\dot{\text{O}}_2)\text{OH})$$

炭素数が少ないほど  $k$  は大きい。

$$k_{43a} = 3.8 \sim 1.0 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$\text{R}_1, \text{R}_2$  が簡単なほど速度定数大

$$k_{44} \geq 2.8 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{45} \leq 1.2 \times 10^{-1} \times (\text{RONO}) \text{ min}^{-1}$$

$$k_{46} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{CH}_2(\dot{\text{O}})\text{O}_2\text{H})$$

$$\sim 2.1 \times 10 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{CH}_3\text{CH}(\dot{\text{O}})\text{OH}),$$

$$5.6 \times 10^{-2} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}})$$

$$k_{47} = 6.5 \times 10^{-1} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{48} = 3.7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O} = \text{CH}_3\dot{\text{O}})$$

$$k_{50} = 5.0 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O} = \text{CH}_3\dot{\text{O}})$$

$$k_{52} = 7.4 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O} = \text{CH}_3\dot{\text{O}})$$

$$k_{53} = 2.5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O} = \text{CH}_3\dot{\text{O}})$$

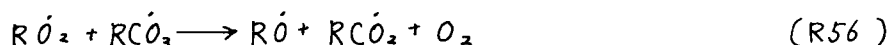
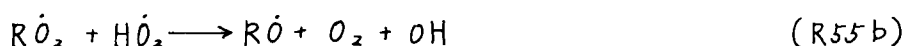
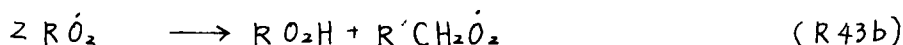
$$k_{54} = 1.3 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O} = \text{NC}_3\text{H}_7\dot{\text{O}})$$

$$\sim 4.9 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O} = \text{CH}_3\dot{\text{O}})$$

### (C) $\dot{\text{R}}\text{O}_2$ ラジカル

パーオキシアルキルラジカル (peroxyalkyl radical) は (R42) に見られるように, NO の酸化を促進するラジカルとして注目される。

生成は (R41) の  $\dot{\text{R}}$  ラジカルと  $\text{O}_2$  の結合反応による。消費反応は主として (R42) およびラジカル同士の反応である。



(R42), (R43a), (R50) については  $\dot{\text{R}}\text{O}$  ラジカルの項で述べた。先の (R48) ~ (R53) に加えて (R55a) もラジカルの失活反応として可能性<sup>(10)</sup>がある。ただし、低濃度のラジカル相互の反応であるため,  $\text{NO}_x$  が必ず存在する実大気(特に都市大気)では重要性は薄いと思われる。

反応速度定数は次の様である。

$$k_{55a} = 3.9 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\dot{\text{O}}_2)\text{CH}_2\text{OH etal. )}$$

$$\sim 1.0 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \dot{\text{R}}\text{O}_2 = \text{CH}_2(\dot{\text{O}}_2)\text{OH, CH}_3\dot{\text{O}}_2 \text{ etal. )}$$

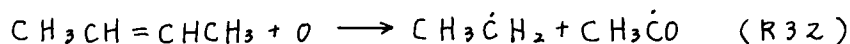
$$k_{56} = 3.9 \times 10 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

### 3-6-2 $\text{RC}\dot{\text{O}}$ , $\text{RC}\dot{\text{O}}_2$ , $\text{RC}\dot{\text{O}}_3$ ラジカルおよびバイラジカルの反応

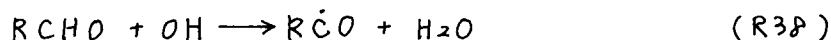
#### (a) $\text{RC}\dot{\text{O}}$ ラジカル

アシルラジカルは次のプロセスにより生成する。

(1) オレフィンとO原子の反応 (Hecht のスキームに従えば)



(2) アルデヒドとO, OHの反応



(R32), (R37), (R38)についてはすでに述べた。

$\text{RC}\dot{\text{O}}$  ラジカルは酸素濃度の大きい空気中ではすみやかに $\text{O}_2$ と反応して,  $\text{RC}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルを形成する。



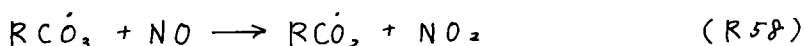
反応速度定数は次の様である。

$$k_{57} = 1.0 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \text{RC}\dot{\text{O}} = \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O et al.)}$$

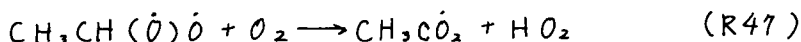
#### (b) $\text{RC}\dot{\text{O}}_2$ ラジカル

アシレートラジカルは, 次の反応で生成する。

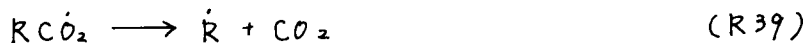
(1)  $\text{RC}\dot{\text{O}}_3$  ラジカルとNOの反応



(2) バイラジカルと $\text{O}_2$ の反応



$\text{RC}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルは分解の速度定数が大きく, 他の反応に優越する。



(R39), (R47)についてはすでに述べた。(R58)の反応速度定数は

$$k_{58} = 4.7 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \text{RC}\dot{\text{O}}_3 = \text{CH}_3\text{C}\dot{\text{O}}_3)$$

で与えられる。

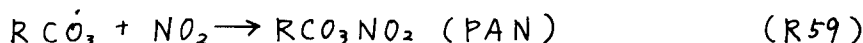
#### (c) $\text{RCO}_3$ ラジカル

パーオキシアシルラジカルは,  $\text{NO}_2$  と反応して PAN (peroxyacetylnitrate) タイプの化合物を作るラジカルと目されている。

$\text{RC}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルは,  $\text{RC}\dot{\text{O}}$  ラジカルと  $\text{O}_2$  とが反応して生成する。



そして,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  と反応して  $\text{NO}$  を酸化し, PAN を生成する。



(R59) の反応速度定数は

$$k_{59} = 4.9 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ (for } \text{RC}\dot{\text{O}}_2 = \text{CH}_3\text{C}\dot{\text{O}}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\dot{\text{O}}_2\text{)}$$

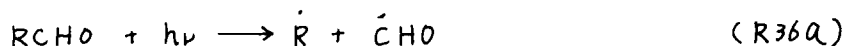
で与えられる。

3-6-3  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ ,  $\text{HC}\dot{\text{O}}_2$ ,  $\text{HC}\dot{\text{O}}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルの反応

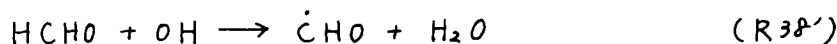
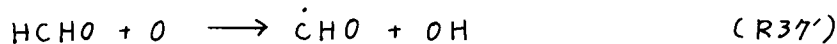
(a)  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  ラジカル

フォルミルラジカルは

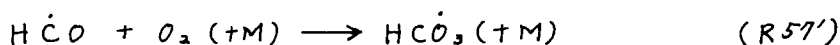
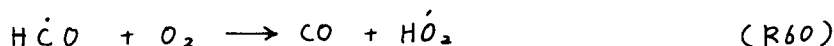
(1) アルデヒドの光分解



(2)  $\text{HCHO}$  と  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  の反応



によって生じる。そして  $\text{O}_2$  とすみやかに反応し,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルか  $\text{HC}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルを生成する。



反応速度定数は

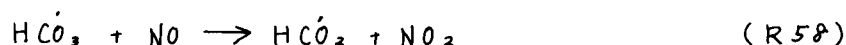
$$k_{60} = 2.5 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{57'} = 1.0 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

である。

(b)  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}_2$  ラジカル

ホルメイトラジカルは  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}_3$  ラジカルと  $\text{NO}$  の反応により生じる。



そして,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}_2$  ラジカルとアナロジ (R39) に  $\text{H}$  原子と  $\text{CO}_2$  に分解する。



速度定数は

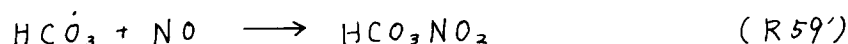
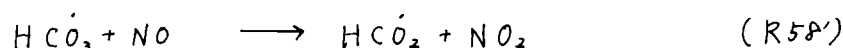
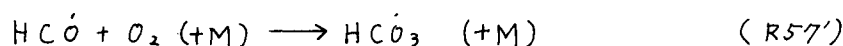
$$k_{58'} = 9.1 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{39'} = 1.5 \times 10^{10} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

である。

(c)  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}_3$  ラジカル

パーオキシホルミルラジカルは  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  と  $\text{O}_2$  の反応で生じ, 主として  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  と反応して消滅する。



(R57') についてはすでに述べた。(R58'), (R59') の速度定数はそれぞれ (R58), (R59) とほぼ同じで,

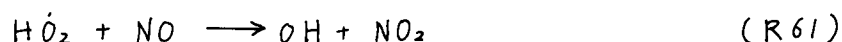
$$k_{58} = 9.1 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{59} = 4.9 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

である。

(d)  $\text{OH}$  ラジカル

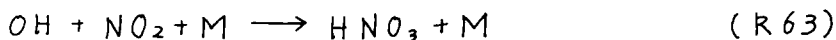
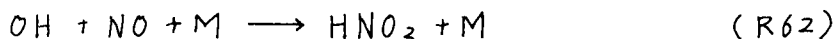
炭化水素と反応が最も期待できるラジカルである。主として  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  ラジカルと  $\text{NO}$  の反応,  $\text{O}$  原子とパラフィン, アルデヒドの反応, (R32) および (R37) によって生成する。



$\text{OH}$  ラジカルは, 先に述べたように, パラフィン, アルデヒドからは  $\text{H}$  原子を引

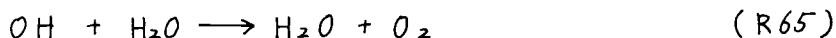
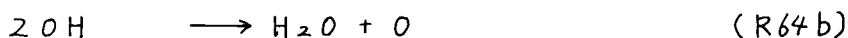
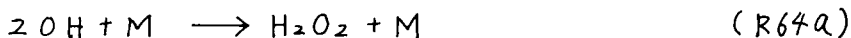
き抜いて  $\text{H}_2\text{O}$  を生成し (R32), (R37)), オレフィン, アロマティックスには二重結合部に付加反応 (R27), (R34) をおこす。

$\text{NO}_x$  と  $\text{OH}$  の反応としては次の反応が考えられる。



$\text{NO}$  の存在ある間は  $\text{NO} + \text{NO}_2$  の量が良く保存されることから, 光化学スモッグ系での (R62) による  $\text{HNO}_2$  の生成はほとんど無視し得ると考えられる<sup>(15)</sup>。また, Miller<sup>(13)</sup> らは,  $\text{HNO}_3$  の生成が  $\text{O}_3$  生成と平行していることから,  $\text{HNO}_3$  生成に比べて (R63) はあまり意味のないものとしている。

$\text{OH}$  とラジカル間の反応を次に示す。



(R64a, b), (R65) ともラジカルの濃度が低いので, 反応系に  $\text{HC}$ ,  $\text{NO}_x$  が存在しているときは, あまり意味ある反応とは思えない。

反応速度定数は

$$k_{61} = 2 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{62} \geq 1.2 \times 10^{-2} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{63} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{64a} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{M} = \text{N}_2)$$

$$\sim 3.25 \times 10^{-1} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } \text{M} = \text{H}_2\text{O})$$

$$k_{64b} = 3.4 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{65} = 1.2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

である。

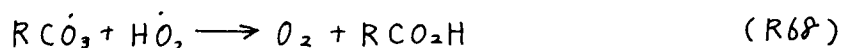
#### (e) $\text{HO}_2$ ラジカル

$\text{HO}_2$  ラジカルは  $\text{RO}^\cdot$  と  $\text{O}_2$  の反応 (R46a, b, R47) によって生成する。またのちに述べる  $\text{CO}$  と  $\text{OH}$  の反応および  $\text{HCO}_2^\cdot$  の分解反応 (R39') で生じた  $\text{H}$  原子と

と  $O_2$  の反応によっても生成する。



$H\dot{O}_2$  の消費反応は、 $NO$  との反応 (R61),  $OH$  ラジカルとの反応 (R65),  $H\dot{O}_2$  同士の反応 (R67a, b),  $R\dot{O}_2$ ,  $RC\dot{O}_2$  ラジカルとの反応 (R55, R68) 等が考えられる。



これらの反応の速度定数は

$$k_{66} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } M = O_2, N_2, \text{ dry air})$$

$$\sim 2.8 \times 10^{-2} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } M = H_2O)$$

$$k_{67a} = 5.3 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

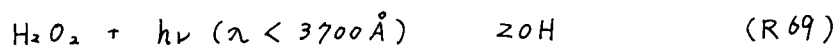
$$k_{67b} = 5.3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_{68} = 3.9 \times 10 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (\text{for } R = \dot{C}H_3)$$

である。

$H\dot{O}_2$  ラジカルと炭化水素、アルデヒドの直接反応は、光化学スモッグでは速度的に重要でないものとして、すべて省いた。

$H\dot{O}_2$  ラジカル同士の反応 (R67a) によって生成する  $H_2O_2$  は、地表にたとく  $3700 \text{ \AA}$  以下の光によって分解する。



天頂角  $40^\circ$  の太陽光による光分解速度定数は、

$$k_{69} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

である。ほぼアルデヒドと同程度といえる。(Fig. 2-7)

#### 第4節 CO の反応、— HC- $NO_x$ -air系に対する影響—

##### 4-1 CO の反応

CO は主として炭素含有燃料の不完全燃焼から生じるもので、量的には大気汚染物質として最大であり、その有害性と相まって以前から問題にされている。CO の



大気化学反応関係では、CO の大気からの除去プロセスに興味を持たれてきた。<sup>(95),(96),(97),(109)</sup>

除去プロセスとして、Kummler らは当初、気相反応では意味ある反応速度が得られず、異相系反応や生物反応が重要であろうと推定したが、現在では、OH ラジカルによる気相酸化反応が最大のものであるとは認められている。<sup>(109)</sup> 下層大気で意味あると考えられる CO の反応を Table 2-21 に示す。

CO の反応のタイムスケールは、いわゆる光化学スモッグのそれにくらべて格段に大きく（たとえば 100 日のオーダー）、次項で示すように、よほどの高濃度でない限り、直接光化学スモッグの反応系に及ぼす影響は少ないと考えられる。ただし地球的な規模では、CH<sub>4</sub> とともに大気中の化学反応をになり重要な物質であり、本論文の第 II 編はそれを扱っている。

Table 2-21. Reactions on CO and their rate constants at about 290°K and 1 atm.

R70	CO+OH → CO <sub>2</sub> +H	$3.18 \times 10^2 \exp(-115/T) + 1.1 \times 10^{-17} n_{M+}^{(115)}$
R71	CO+O( <sup>1</sup> D)+M → CO <sub>2</sub> +M	$< 3.81 \times 10^{-3} *^{(101)}$
R72	CO+O( <sup>3</sup> P)+M → CO <sub>2</sub> +M	$3.81 \times 10^{-2} \exp(-1750/T) *^{(101)}$
R73	CO+NO <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> +NO	$3.02 \times 10^4 \exp(-16000/T)^{(101)}$
R74	CO+NO <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> ) → CO <sub>2</sub> +NO	$1510^{(101)}$
R75	CO+HO <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> +OH	$3.78 \times 10^{-2}^{(101)}$
R76	CO+N <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	$1.51 \times 10^{-10}^{(101)}$
R77	CO+N <sub>2</sub> O <u>surface</u> → CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	$3.63 \times 10^{16} \exp(-6000/T)^{++(102)}$
R78	CO+O <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	$3.02 \times 10^{-11}^{(101)}$
R79	CO+O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) → CO <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)	$< 1.36 \times 10^{-11}^{(101)}$
R80	CO+O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) → CO <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)	$< 3.02 \times 10^{-10}^{(101)}$

The units are ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> except \*.

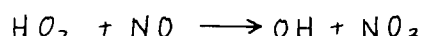
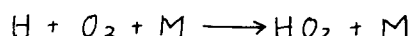
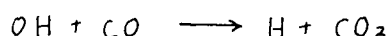
\* ppm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>.

+ n<sub>M</sub> represents air density, cm<sup>-3</sup>.

++ zero order in N<sub>2</sub>O.

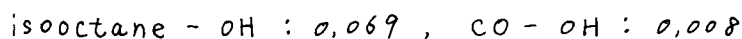
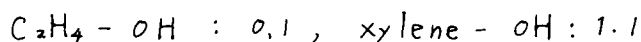
#### 4-2 HC - NO<sub>x</sub> - air系光化学反応に及ぼすCOの影響

COの反応性が低いため、HC-NO<sub>x</sub>の光化学反応にはほとんど影響を持たないと考えられていたが、Heicklen<sup>(66)</sup>がOH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む次のNOの酸化機構を提案して以来、CO添加の効果を確かめるためにいくつかのサエンバー実験<sup>(69),(100)</sup>が行なわれた。



Glassonは、炭化水素に ethylene, mesitylene, 1,3-butadiene, m-xylene, propylene, isooctane (それぞれ初期濃度2ppm程度)を用いて、NO(0.95ppm), NO<sub>2</sub>(0.05ppm), CO(0~50ppm)の系で光照射実験を行なった<sup>(100)</sup>(ethyleneのみ0~424ppm)。その結果、CO濃度50ppmではpropylene, m-xylene, 1,3-butadiene, mesityleneの系にはほとんど影響がなく、ethylene, isooctaneの系には、わずかにNO<sub>2</sub>の生成速度が増加する、O<sub>3</sub>の収量が大きくなるという効果を認めた。ethyleneの系に対しては、COを424ppmと大量に添加した場合、上記の二つの値はそれぞれ無添加のときの倍程度になっている。これらの現象はOHラジカルとの各物質の反応性の差から生じると推定できる。すなわち、炭化水素の反応性が高くて、その速度定数がCO-OH反応のものより非常に大きいとすると、COの添加が意味を持つためには、反応速度で炭化水素と競合できるほどにCOの大きな初期濃度が必要となるわけである。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-OH反応の速度定数を1とすると、各物質の速度定数は次のようになる。



結論として、反応性の低い飽和炭化水素等の系に対しては、COの効果は無視できないということになる。上の簡単な速度定数的考察からすれば、たとえば、COがpropyleneの系に対して1割程度の影響を持つためには、propyleneの100倍の濃度が必要ということになる。

## 第5節 $\text{SO}_2$ の反応 — $\text{HC} - \text{NO}_x - \text{air}$ 系に及ぼす影響 —

### 5-1 $\text{SO}_2$ の反応

$\text{SO}_2$ は重要な大気汚染物質であり、 $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ 存在のもとで光化学的に酸化されて、硫酸ミストを生成することが知られている。<sup>(103)</sup> また近年、 $\text{HC} - \text{NO}_x$ 系の光化学スモッグ中での $\text{SO}_2$ の挙動が注目されてきた。<sup>(104), (108)</sup>

ここでは、Sauderらの仕事をもとに、 $\text{HC} - \text{NO}_x$ 系の光化学スモッグ中での $\text{SO}_2$ の関与する反応をまとめる。Table 2-22に反応およびその速度定数を示す。

$\text{SO}_2$ は二種類の吸収バンドを持つ。2900 ~ 3400 Åの光により一重項状態<sup>1</sup> $\text{SO}_2$  (R81), 3400 ~ 4000 Åの光により三重項状態<sup>3</sup> $\text{SO}_2$  (R84)となる。 $\text{SO}_2$ の光化学反応において、活性な $\text{SO}_2$ のほとんどは<sup>3</sup> $\text{SO}_2$ であると推定されている。<sup>(108)</sup>

### 5-2 $\text{HC} - \text{NO}_x - \text{air}$ 系の光化学反応に及ぼす $\text{SO}_2$ の影響

$\text{HC} - \text{NO}_x$ 系の光化学スモッグに及ぼす $\text{SO}_2$ の影響は、おおむねネガティブである。可能な限り、 $\text{SO}_2$ の添加は最大オキシダント量を減らす<sup>(104)</sup> (1-butene- $\text{NO}_x$ -air系)、眼に対する刺激を弱める<sup>(52)</sup>、 $\text{NO}$ の酸化速度を遅くする等の結果をもたらすと報告されている。<sup>(105)</sup>

これらの現象は、反応(R95) ~ (R99)等で $\text{NO}$ の酸化に寄与する $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{OH}$ 等のラジカルが消費されるためと目されている。<sup>(105), (106), (108)</sup>

しかしながら、 $\text{SO}_2$ の添加が $\text{HC} - \text{NO}_x$ 系本来の現象を抑制する効果を持っているとしても、 $\text{SO}_2$ の側から見れば $\text{SO}_3$ への酸化速度が急激に増える(オレフィン- $\text{NO}_x$ 系で100倍程度まで増加)<sup>(106)</sup>、したがって硫酸ミスト生成速度が増加する、反応(R97b), (R98)等で $\text{SO}_2$ を含む化合物( $\text{SO}_2\text{RO}_2$ ,  $\text{ROSO}_2$ 等)が生成しエアロゾルの生成量を多くする、など新たな汚染増進の現象がある。 $\text{SO}_2$ 等の多量の汚染物質を含む大気化学反応は、さらに追求されるべき課題であると考えられる。

Seinfeld (1978)<sup>(33)</sup>によって推定された光化学スモッグ中での気相反応による $\text{SO}_2$ 酸化速度をTable 2-23に示す。

Table 2-22. Reactions on SO<sub>2</sub> in the SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-HC-air system.<sup>(108)</sup>

R81	SO <sub>2</sub> +hν → <sup>1</sup> SO <sub>2</sub>	1.19x10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> *
R82a	<sup>1</sup> SO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> +SO	5400 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R82b	<sup>1</sup> SO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub> → <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	4400 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R83a	<sup>1</sup> SO <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub> +hν <sub>f</sub>	1.3x10 <sup>6</sup> min <sup>-1</sup>
R83b	<sup>1</sup> SO <sub>2</sub> → <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	9x10 <sup>4</sup> min <sup>-1</sup>
R84	SO <sub>2</sub> +hν → <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	4.8x10 <sup>-5</sup> min <sup>-1</sup> *
R85	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> +SO	100 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R86a	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub> +hν <sub>p</sub>	8400 min <sup>-1</sup>
R86b	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub>	7800 min <sup>-1</sup>
R87	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +M → SO <sub>2</sub> +M	200 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> (M=N <sub>2</sub> ,CO)**
R88a	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) → SO <sub>3</sub> +O( <sup>3</sup> P)	
R88b	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) → SO <sub>3</sub> +O( <sup>1</sup> D)	
R88c	<sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) → SO <sub>4</sub> *	
R89	O( <sup>3</sup> P)+SO <sub>2</sub> (+M) → SO <sub>3</sub> (+M)	86 <sup>(33)</sup> ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> +
R90	O( <sup>3</sup> P)+SO <sub>2</sub> + <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> +SO <sub>2</sub>	0.001 ppm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>
R91	O <sub>3</sub> +SO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	3x10 <sup>-7</sup> ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R92a	SO+O <sub>3</sub> → <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	0.1 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R92b	SO+O <sub>3</sub> → SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	110 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R93	SO <sub>3</sub> +O( <sup>3</sup> P) → SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	0.088 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R94	SO+SO <sub>3</sub> → 2SO <sub>2</sub>	2.9 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R95	SO <sub>2</sub> +OH(+M) → HSO <sub>3</sub> (+M)	780 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> +
R96a	SO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> +OH	1.3 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
R96b	SO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub> HO <sub>2</sub>	0.16 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ++
R97a	SO <sub>2</sub> +RO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> +RO	1.5 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ++

Table 2-22. (continued)

R97b	$\text{SO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{RO}_2$	$0.19 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}^{++}$
R97a'	$\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{SO}_3$	$8^{(33)} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
R97b'	$\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{SO}_2$	
R98	$\text{SO}_2 + \text{RO} \rightarrow \text{ROSO}_2$	$5 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
R99	$\text{SO}_2 + \text{RCO}(\text{O}_2) \rightarrow \text{RCO}_2 + \text{SO}_3$	$1.5 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}^{++}$
R100	$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	$\leq 9.1 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
R101	$\text{SO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}_2$	$\leq 2.5 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
R102	$\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$	$1.7 \times 10^{-8} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
R103a	${}^3\text{SO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H}$	
R103b	${}^3\text{SO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{SO}_2\text{H} + \text{R}$	
R104	$\text{R} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{RSO}_2$	

\* Estimated value with solar zenith angle  $40^\circ$ .

\*\*  $512 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{C}_2\text{H}_6$ )

$2.08 \times 10^5 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{C}_3\text{H}_8$ )

+ Pseudo-second order rate constant

++ Estimate

Table 2-23. Estimated contributions to atmospheric  $\text{SO}_2$  oxidation for homogeneous chemical reactions.<sup>(33)</sup>

	$\text{SO}_2$ oxidation rate (1/hr)
R89 $\text{SO}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) (+\text{M}) \rightarrow \text{SO}_3 (+\text{M})$	$4.6 \times 10^{-3}$
R96a $\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{OH}$	0.75
R97a' $\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{SO}_3$	0.46
R97b' $\quad \quad \quad \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{SO}_2$	
R95 $\text{SO}_2 + \text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{HOSO}_2 (+\text{M})$	1.0

## 第2章 参考文献

- (1) たとえば Seinfeld, J.H. (1975): Air Pollution, Physical and Chemical fundamentals. McGraw-Hill.
- (2) 笠原三紀夫, 高橋幹二 (1973): 大気汚染における光化学反応と紫外線照射. 大気汚染研究. 8, 645-53.
- (3) 島崎達夫 (1977): 成層圏オゾンの破壊. サイエンス (日本語版) 7, 80-93.
- (4) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution. Academic press.
- (5) Junge, C.E. (1963): Air chemistry and radioactivity. Academic press.
- (6) Ford, H.W. and N. Endow (1957): Rate constants at low concentrations III, Atomic oxygen reactions in the photolysis of nitrogen dioxide at 3660Å. J. Phys. Chem. 27, 1156.
- (7) Stephens, E.R. (1966): Reactions of oxygen atoms and ozone in air pollution. Intern. J. Air Water Poll. 10, 649.
- (8) Holmes, J.R., R.J. O'Brien and J.H. Crabtree (1973): Measurement of ultraviolet intensity in photochemical smog studies. Environ. Sci. Technol. 7, 519-23.
- (9) Stedman, D.H. and H. Niki (1973): Photolysis of  $\text{NO}_2$  in air as measurement method for light intensity. Environ. Sci. Technol. 7, 735-9.
- (10) Bufalini, J.J. and E.R. Stephens (1965): The thermal oxidation of nitric oxide in the presence of ultraviolet light. Intern. J. Air Water Poll. 9, 123.

- (11) Altshuller, A.P. and J.J. Bufalini (1971): Photochemical aspects of air pollution, A review. Environ. Sci. Technol. 5, 39.
- (12) Gay, Jr., B.W. and J.J. Bufalini (1971): Nitric acid and the nitrogen balance of irradiated hydrocarbons in the presence of oxides of nitrogen. Environ. Sci. Technol. 5, 422.
- (13) Miller, D.F. and C.W. Spicer (1975): Measurement of nitric acid in smog. J. Air Poll. Control. Assoc. 25, 940.
- (14) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution, 190, Academic press.
- (15) Kopczynski, S.L., A.P. Altshuller and F.D. Sutterfield (1974): Photochemical reactivities of aldehyde nitrogen oxide systems. Environ. Sci. Technol. 8, 909.
- (16) Hecht, T.A. and J.H. Seinfeld (1972): Development and validation of a generalized mechanism for photochemical smog. Environ. Sci. Technol. 6, 47.
- (17) Hecht, T.A., J.H. Seinfeld and M.C. Dodge (1974): Further development of generalized kinetic mechanism for photochemical smog. Environ. Sci. Technol. 8, 327.
- (18) Demerjian, K.L., J.A. Kerr and J.G. Calvert (1974): The mechanism of photochemical smog formation. Adv. Environ. Sci. Technol. 4, 1-262, J.N. Pitts, Jr. and R.L. Metcalf editors, Wiley-Interscience.
- (19) Hampson, Jr., R.F. and D. Garvin, Eds. (1978): Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry-1977. NBS publication NO. 513, U.S. Dept. of Commerce.

- (20) NASA (1977): Chlorofluoromethanes and the stratosphere. R.D. Hudson, Ed., NASA Reference Publication 1010.
- (21) Davis, D.D., J.T. Herron and R.E. Huie (1973): Absolute rate constants for the reaction  $O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$  over the temperature range 230-339°K. J. Chem. Phys. 58, 530.
- (22) Hampson, Jr., R.F., ed. (1973): Chemical kinetics data survey VI: Photochemical and rate data for twelve gas phase reactions of interest for atmospheric chemistry. NBSIR 73-207.
- (23) Graham, R.A. and H.S. Johnston (1978): The photochemistry of  $NO_3$  and the kinetics of the  $N_2O_5-O_3$  system. J. Phys. Chem. 82, 254.
- (24) Whytock, D.A., J.V. Michael and W.A. Payne (1976): Absolute rate constants for  $O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$  from 217-500°K. Chem. Phys. Lett. 42, 466.
- (25) Hampson, Jr., R.F., ed. (1973): Survey of photochemical and rate data for twenty-eight reactions of interest in atmospheric chemistry. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2, 267.
- (26) Glasston, W.A. and C.S. Tuesday (1963): The atmospheric thermal oxidation of nitric oxide. J. Amer. Chem. Soc. 85, 2901.
- (27) Chan, W.H., R.J. Nordstrom, J.G. Calvert and J.H. Shaw (1976): An IRFTS spectroscopic study of the kinetics and the mechanism of the reactions in the gaseous system,  $HONO, NO, NO_2, H_2O$ . Chem. Phys. Lett.



37, 441.

- (28) This rate constant is expressed with solar zenith angle and altitude in the part 2 of this paper.
- (29) Stuhl, F. and H. Niki (1971): Measurements of rate constants for termolecular reactions of  $O(^3P)$  with  $NO$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ , and  $CO_2$  using a pulsed vacuum-UV photolysis-chemiluminescent method. J. Chem. Phys. 55, 3943.
- (30) Clyne, M.A.A. and H.W. Cruse (1971): Studies of ground-state  $^2P_{3/2}$  halogen atoms using atomic resonance absorption. Trans. Faraday Soc. 67, 2869.
- (31) Molina, M.J. (1977): Cross sections and quantum yields. chapter 1 of NASA Reference Publication 1010. R.D. Hudson, ed.
- (32) Cox, R.A. (1974): The photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulphur dioxide. J. Photochem. 3, 291.
- (33) Seinfeld, J.H. (1978): Environmental reaction engineering. ACS symposium series 72. Chemical reaction engineering reviews. D. Luss and V.W. Weekman, Jr., eds., American Chemical Society.
- (34) Chan, W.H., R.J. Nordstorm, J.G. Calvert and J.H. Shaw (1976): Kinetic study of HONO formation and decay reactions in gaseous mixtures of HONO, NO,  $NO_2$ ,  $H_2O$  and  $N_2$ . Environ. Sci. Technol. 10, 674.
- (35) Herron, J.T. and R.E. Huie (1973): Rate constants for the reactions of atomic oxygen ( $O(^3P)$ ) with organic compounds in the gas phase. J. Phys. Chem. Ref. Data

2, 467.

- (36) Ghormley, J.A., R.L. Ellsworth and C.J. Hochanadel (1973): Reaction of excited oxygen atoms with nitrous oxide. Rate constants for reaction of ozone with nitric oxide and nitrogen dioxide. J. Phys. Chem. 77, 1341-5.
- (37) Morris, Jr., E.D. and H. Niki (1971): Reactivity of hydroxyl radicals with olefins. J. Phys. Chem. 75, 3640-1.
- (38) Jaffe, S. and H.W. Ford (1967): J. Phys. Chem. 71, 1832.
- (39) 日本環境衛生センター(昭和51年度): 移動用光化学スモッグチャンバーによる調査報告書(昭和50年度環境庁委託調査)
- (40) Lonneman, W.A., S.L. Kopczynski, P.E. Darley and F.D. Sutterfield (1974): Hydrocarbon composition of urban air pollution. Environ. Sci. Technol. 8, 229.
- (41) Altshuler, A.P. and I.R. Cohen (1963): Structural effects on the rate of nitrogen dioxide formation in the photooxidation of organic compound-nitric oxide mixtures in air. Intern. J. Air Water Poll. 7, 787.
- (42) Glasston, W.A. and C.S. Tuesday (1970): Hydrocarbon reactivities in the atmospheric photo-oxidation of nitric oxide. Environ. Sci. Technol. 4, 916.
- (43) Dimitriadis, B. and T.C. Wesson (1972): Reactivities of exhaust aldehydes. J. Air Poll. Control Assoc. 22, 33.
- (44) Darnall, K.R., A.C. Lloyd, A.M. Winer and J.N. Pitts, Jr. (1976): Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. Environ. Sci. Technol. 10, 692.

- (45) Bufalini, J.J., T.A. Walter, and M.M. Bufalini (1976): Ozone formation potential of organic compounds. Environ. Sci. Technol. 10, 908.
- (46) EPA (1974): Proceedings of the solvent reactivity conference. U.S. EPA. Report no. EPA-650/3-74-010.
- (47) Bufalini, J.J. and A.P. Altshuller (1976): Synergistic effects in the photooxidation of mixed hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 1, 133.
- (48) Yeung, C.K.K. and C.R. Phillips (1975): Hydrocarbon consumption and synergistic effects in photo-oxidation of olefins. Environ. Sci. Technol. 9, 732.
- (49) Gitchell, A., R. Simonaitis and J. Heicklen (1974): The inhibition of photochemical smog, I. Inhibition by phenol, benzaldehyde, and aniline. J. Air Poll. Control Assoc. 24, 357.
- (50) Gitchell, A., R. Simonaitis and J. Heicklen (1974): The inhibition of photochemical smog, II Inhibition by hexafluoro benzene, nitrobenzene, naphthalene, and 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol. J. Air Poll. Control Assoc. 24, 772.
- (51) Benson, S.W. (1965): Effects of resonance and structure on the thermochemistry of organic peroxy radicals and the kinetics of combustion reactions. J. Amer. Chem. Soc. 87, 972.
- (52) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution., 142, Academic press.
- (53) Kerr, J.A., J.G. Calvert and K.L. Demerjian (1972): The mechanism of photochemical smog formation.

Chem. in Britain, 8, 252.

- (54) Wilson, Jr., W.E., A. Levy, and H.E. McDonald (1972): Role of  $\text{SO}_2$  and photochemical aerosol in eye irritation from photochemical smog. Environ. Sci. Technol. 6, 423.
- (55) 北田敏広, 平岡正勝 (1977): アルデヒドの光化学反応. 大気汚染研究, 12, 26.
- (56) 秋元肇 (1973): 光化学大気汚染に關する化学反応の速度定数の評價. 大気汚染研究, 4, 680.
- (57) Ford, H.W. and N. Endow (1957): Rate constants at low concentrations IV; Reactions of atomic oxygen with various hydrocarbons. J. Chem. Phys. 27, 1277.
- (58) Cvetanovic, R.J. (1959): Relative rates of reactions of oxygen atoms with olefins. J. Chem. phys. 30, 19.
- (59) Cvetanovic, R.J. (1963): Advan. Photochem. 1, 115.
- (60) Bailey, P.S. (1958): Chem. Revs. 58, 925.
- (61) Bufalini, J.J. and A.P. Altshuller (1965): Kinetics of vapor phase hydrocarbon-ozone reactions. Can. J. Chem. 43, 2243.
- (62) Walter, T.A., J.J. Bufalini and B.W. Gay, Jr. (1977): Mechanism for olefin-ozone reactions. Can. J. Chem. 43, 2243.
- (63) Vrbaski, T. and R.J. Cvetanovic (1960): Can. J. Chem. 38, 1053 and 1063.
- (64) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution. 160 Academic press.
- (65) Leighton, P.A. (1961): Ibid., 226-9.
- (66) Heicklen, J. (1971): Chemical reactions in urban atmospheres. 56, C.S. Tuesday, ed., American

Elsevier.

- (67) 右田俊彦(1967): ラジカル反応. 84, 培風館.
- (68) Altshuller, A.P., S.L. Kopczynski, D. Wilson, W. Lonneman and F.D. Sutterfield (1969): Photochemical reactivities of *n*-butane and other paraffinic hydrocarbons. J. Air Poll. Control Assoc. 19, 787.
- (69) Altshuller, A.P., S.L. Kopczynski, D. Wilson, W. Lonneman and F.D. Sutterfield (1969): Photochemical reactivities of paraffinic hydrocarbons nitrogen oxide mixtures upon addition of propylene or toluene. Ibid., 19, 791.
- (70) Bufalini, J.J., B.W. Gay, Jr. and S.L. Kopczynski (1971): Oxidation of *n*-butane by the photolysis of  $\text{NO}_2$ . Environ. Sci. Technol. 5, 333.
- (71) Chameides, W.L. and D.H. Stedman (1976): Ozone formation from  $\text{NO}_x$  in "clean air". Environ. Sci. Technol., 10, 150.
- (72) Greiner, N.R. (1970): Hydroxyl radical kinetics by kinetic spectroscopy. V. Reactions with alkanes in the range 300-500°K. J. Chem. Phys. 53, 1070.
- (73) Perry, R.A., R. Atkinson and J.N. Pitts, Jr. (1976): Rate constants for the reaction of OH radicals with *n*-butane over the temperature range 297-420°K. J. Chem. Phys. 64, 5314.
- (74) Colussi, A.J., D.L. Singleton, R.S. Irwin and R.J. Cvetanović (1975): Absolute rates of oxygen( $^3\text{P}$ ) atom reactions with benzene and toluene. J. Phys. Chem. 79, 1900.
- (75) Davis, D.D., S. Fisher and R. Schiff (1974): Flash-photolysis-resonance fluorescence kinetics

study; Temperature dependence of the reactions  
 $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  and  $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ , J. Chem. Phys.  
61, 2213.

- (76) Gorce, R.A. and D.H. Volman (1974): Photochemistry of the gaseous hydrogen peroxide-carbon monoxide system II; Rate constants for hydroxyl radical reactions with hydrocarbons and for hydrogen atom reactions with hydrogen peroxide. J. Photochem. 3, 115.
- (77) Doyle, G.J., A.C. Lloyd, K.R. Darnall, A.M. Wiener and J.N. Pitts, Jr. (1975): Gas phase kinetic study of relative rates of reaction of selected aromatic compounds with hydroxyl radicals in an environmental chamber. Environ. Sci. Technol. 9, 237.
- (78) Lloyd, A.C., K.R. Darnall, A.M. Wiener and J.N. Pitts, Jr. (1974): J. Phys. Chem. 80, 789.
- (79) Greiner, N.R. (1967): Hydroxyl-radical kinetics by kinetic spectroscopy II; Reaction with  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  and iso- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  at 300°K. J. Chem. Phys. 46, 3389.
- (80) Boocock, G. and R.J. Cvetanovic (1961): Can. J. Chem. 39, 2436.
- (81) Grovenstein, Jr., E. and A.J. Mosher (1970): J. Amer. Chem. Soc. 92, 3810.
- (82) Bonanno, R.A., P. Kim, J.H. Lee and R.B. Timmons (1972): Kinetics of the reaction of  $\text{O}(^3\text{P})$  atoms with benzene. J. Chem. Phys. 57, 1377.
- (83) Kopczynski, S.L. (1964): Photooxidation of alkylbenzene nitrogen dioxide mixtures in air. Intern. J. Air

Water Poll. 8, 107.

- (84) Atkinson, R. and J.N. Pitts, Jr. (1974): Absolute rate constants for the reaction of  $O(^3P)$  with selected alkanes, alkenes and aromatics as determined by a modulation technique. J. Phys. Chem. 78, 1080.
- (85) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution, 71, Academic press.
- (86) Bufalini, J.J., B.W. Gay, Jr. and K.L. Brubaker (1972): Hydrogen peroxide formation from formaldehyde photo-oxidation and its presence in urban atmospheres. Environ. Sci. Technol. 6, 816.
- (87) Kopczynski, S.L., A.P. Altshuller and F.D. Sutterfield (1974): Photochemical reactivities of aldehyde - nitrogen oxide systems. Environ. Sci. Technol. 8, 909.
- (88) Herron, J.T. and R.D. Penzhorn (1969): Mass spectrometric study of the reactions of atomic oxygen with ethylene and formaldehyde. J. Phys. Chem. 73, 191.
- (89) Cadle, R.D. and E.R. Allen (1971): Reactions of  $O(^3P)$  with aldehydes in photochemical smog. Chemical Reactions in Urban Atmosphere, C.S. Tuesday, ed., 63, American Elsevier.
- (90) Jaffe, S. and E. Wan (1974): Thermal and photochemical reactions of  $NO_2$  with butyraldehyde in gas phase. Environ. Sci. Technol. 8, 1024.
- (91) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution, 202, Academic press.
- (92) Wiebe, H.W. (1973): Photolysis of methyl nitrate.

J. Amer. Chem. Soc. 95, 1.

- (93) Wiebe, H.W. (1973): Photolysis of methyl nitrite in the presence of nitric oxide, nitrogen dioxide, and oxygen. Ibid. 95, 7.
- (94) Glasson, W.A. (1975): Methoxyl radical reactions in atmospheric chemistry. Environ. Sci. Technol. 9, 1048.
- (95) Jaffe, L.S. (1968): Ambient carbon monoxide and its fate in the atmosphere. J. Air Poll. Control Assoc. 18, 534.
- (96) Dimitriadis, B. and M. Whisman (1971): Carbon monoxide in lower atmosphere reactions. Environ. Sci. Technol. 5, 29.
- (97) Kummler, R.H., M.H. Bortner and L.S. Jaffe (1971): Carbon monoxide in lower atmosphere reactions. Environ. Sci. Technol. 5, 1140.
- (98) Leighton, P.A. (1961): Photochemistry of air pollution, 146-68, 183 and 228, Academic press.
- (99) Westberg, K., N. Cohen and K.W. Wilson (1971): Carbon monoxide; Its role in photochemical smog formation. Science, 171, 1013.
- (100) Glasson, W.A. (1975): Effect of carbon monoxide on atmospheric photooxidation of nitric oxide-hydrocarbon mixtures. Environ. Sci. Technol. 9, 343.
- (101) Schofield, D. (1967): An evaluation of kinetic rate data for reactions of neutrals of atmospheric interest. Planet. Space Sci. 15, 643.



- (102) Krause, A. (1961) : Bull. Acad. Pol. Sci. Ser Sci. Chem.  
9, 5.
- (103) Kasahara, M. (1975): Aerosol particle formation  
from photochemical oxidation of sulfur dioxide  
vapor. Dr. thesis, Dept. of Sanitary Eng., Faculty  
of Eng., Kyoto Univ.
- (104) Wilson, Jr., W.E. and A. Levy (1970): A study of  
sulfur dioxide in photochemical smog; I. Effect  
of  $\text{SO}_2$  and water vapor concentration in the  
1-butene/ $\text{NO}_x$ / $\text{SO}_2$  system. J. Air Poll. Control  
Assoc. 20, 385.
- (105) Sidebottom, H.W., C.C. Badcock, G.E. Jackson, J.G. Calvert,  
G.W. Reinhardt and E.K. Damon (1972): Photooxidation  
of sulfur dioxide. Environ. Sci. Technol. 6, 72.
- (106) Smith, J.P. and P. Urone (1974): Static studies of  
sulfur dioxide reactions; Effects of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  
and  $\text{H}_2\text{O}$ . Environ. Sci. Technol. 8, 742.
- (107) Roberts, P.T. and S.K. Friedlander (1976): Photochemical  
aerosol formation  $\text{SO}_2$ , 1-heptene, and  $\text{NO}_x$  in  
ambient air. Environ. Sci. Technol. 10, 573.
- (108) Sander, S.P. and J.H. Seinfeld (1976): Chemical  
kinetics of homogeneous atmospheric oxidation  
of sulfur dioxide. Environ. Sci. Technol. 10, 1114.
- (109) Wofsy, S.C. (1976): Interactions of  $\text{CH}_4$  and CO in  
the Earth's atmosphere. Annual review of earth  
and planetary sciences, 4, F.A. Donath, F.G.  
Stehli and G.W. Wetherill, eds., 441.
- (110) Herron, J.T. and R.E. Huie (1974): Rate constants

for the reactions of ozone with ethylene and propene, from 235.0 to 362.0°K. J. Phys. Chem. **78**, 2085.

- (111) Huie, R.E. and Herron, J.T. (1975): Temperature dependence of the rate constants for reactions of ozone with some olefins. Int. J. Chem. Kinet. Sympo. NO.1, 165.
- (112) Atkinson, R., R.A. Perry and J.N. Pitts, Jr. (1977): Rate constants for the reaction of OH radicals with ethylene over the temperature range 299-425°K. J. Chem. Phys. **66**, 1197.
- (113) Atkinson, R. and J.N. Pitts, Jr. (1975): Rate constants for the reaction of OH radicals with propylene and the butenes over the temperature range 297-425°K. J. Chem. Phys. **63**, 3591.
- (114) Perry, R.A., R. Atkinson and J.N. Pitts, Jr. (1977): Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons over the temperature range 296-473°K. J. Phys. Chem. **81**, 296.
- (115) Chan, W.H., W.M. Uselman, J.G. Calvert and J.H. Shaw (1977): The pressure dependence of the rate constant for the reaction:  $\text{HO} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ . Chem. Phys. Lett. **45**, 240.

### 第3章 スモッグチェンバー実験 (Smog Chamber Experiment)

#### 第1節 概説

光化学スモッグにおけるさまざまな化学物質の反応特性を調べるために、反応器を用いての実験が行なわれる。通常、器壁を光透過性の材質で作し、外部から太陽光、または地表付近での太陽光の紫外部と同様のスペクトル構造(特に2900 ~ 3000 Å以下の短い波長の光を含まないような)を持つ人工線で照射し、反応物質 (reactions) と生成物質 (products) の濃度変化が検出される。

反応器のタイプには大きく分けて流通式 (flow type) と回分式 (batch type) がある。流通式は、たとえば、長いパイプの中を一定の速度で一定組成の反応物質を流し続け、実験開始後あらゆる条件が定常になったところでパイプ途中の各点からサンプリングすることによって行なうものである。流入端から、あるサンプリング点までのパイプ長をL、パイプ中の平均流速をvとすれば、L/vがそのサンプリング点までの反応時間ということになる。反応器内の光量分布を比較的一様にしやすい等の利点を持つ一方、長時間の反応実験には向かないと思える。特に、炭化水素-NO<sub>x</sub>系の光化学スモッグでは、反応物質の初期濃度レベルを実大気と同程度にすれば、そのタイムスケールは、反応しやすい炭化水素を用いたとしても、少なくとも2時間のオーダーとなる。流通系ではこのような長時間の反応時間を設定することがむずかしい。ただし、SO<sub>2</sub>を含む系での光照射に伴うエアロゾルの生成現象は、比較的短い時間でその特性が観察でき、このタイプの反応器は筧原<sup>(1),(2)</sup>によって用いられている。

もう一つのタイプの回分式は、閉じた反応器に所定の反応物質をつめ、一定時間ごとに分析のためサンプリングするものである。炭化水素-NO<sub>x</sub>系の光化学反応では、ほとんどこのタイプの反応器が用いられている。この反応器にともなう問題点は、サンプリング総量が比較的多量となるので(流通式でも同じだが)、それに伴う反応器内の負圧(地表大気の常圧1気圧より低い状態をさす)に対処しなければならないこと、大きな反応器では器内の濃度の一様性を保つよう考慮しなければならないこと、器内の光量分布を一様にすることがやや難しいことなどである。多量

のカンプリングに伴う負圧をおさなうため、常圧型の大きな反応器ではカンプリ量にみあう量の清浄空気が補充される。あとでこの希釈効果に対する補正が施されるわけであるが、多くの反応が非線形の速度式に従って進むことを考えれば、この希釈は複雑な効果を生みだし得ると推測される。さらに、器内の濃度を均一にするため反応器内にファンを設置したりするが、遊離基 (free radical) の quenching に寄与する恐れが多分にある。このタイプの反応器は、たとえば工業技術院機械技術研究所等<sup>(3)</sup>で使用されている。また最近では、反応器自身と真空状態に耐えられるような構造 (ステンレス製内筒で、内壁をテフロンコーティング) にし、光を内筒の軸方向に導入するような大容量スモックチェンバーも用いられている (国立公害研究所<sup>(4)</sup>, Pitts, Jr.<sup>(5)</sup>ら)。本論文の実験では空気の補充を行なわず、カンプリングに伴って反応器がその岩積と減じることにより常圧を保つような構造を採用した。

このような回分式反応器を用いての光化学スモック生成実験 (光化学スモックチェンバー実験) は 1960 年代、70 年代を通じて行なわれ、多くの現象が解明された<sup>(3),(6),(7),(8)</sup>が、定量的な面では実験装置による個体差が大きく、異なる装置によって得られたデータ間の対応がつけにくいことなどが反省されつつある状態である<sup>(4),(9)</sup>。本章では、本論文で行なった上記の構造を持つ小型スモックチェンバーによる光化学反応実験についてまとめる。

## 第2節 実験方法

いくつかの要因をパラメータとして反応実験を行なった。取りあげた要因は (1) 炭化水素と NO の初期濃度比、(2) 温度、(3) 光量である。各要因の変動範囲は、(1) については 1.2 ~ 120、(2) については 10°C ~ 40°C、(3) についてはフラックライト数で表現して 9 本、19 本、38 本である。

### 2-1 実験装置

実験装置のフローダイアグラムを Fig. 3-1 に、また照射槽と其の内部の反応槽の位置関係を Fig. 3-2 に示す。

反応槽は、材質が FEP (fluorinated ethylene propylene copolymer)

のフィルムで作られており、容積最大 63 l (30 cm × 30 cm × 70 cm) の直方体である。胴体は蛇腹構造となっていて、サンプルにつれて容積が減少し定圧を保つ構造となっている。

照射槽は直方体 (1.5 m × 1.0 m × 1.6 m) で、両側壁にブラックライトを19本ずつ取り付け、計38本を光源としている。

光量は  $\text{NO}_2$  の光分解反応 ( $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ ) の速度定数  $k$  で評価して、ブラックライト38本を使用した場合について平均  $0.2 \text{ min}^{-1}$  であった。計算法は  $\text{NO}_2 - \text{NO} - \text{air}$  系の光照射実験で点灯後5分以後の各物質濃度の平衡状態より、次式から求めたものである<sup>(10)</sup>。

$$k = \frac{k'(\text{NO})(\text{O}_3)}{(\text{NO}_2)} \quad (3-1)$$

ただし、 $k'$  は反応 ( $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ) の速度定数である。この値を  $30 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  とし計算した。また、照射槽内の温度調節にはルームクーラーを使用した。

## 2-2 分析法

$\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  の分析には、ガルツマン試薬に吸収させて 550 mμ での吸光度測定を原理とする自動測定器を用いた。炭化水素の分析はガクロマトグラフ(検出器

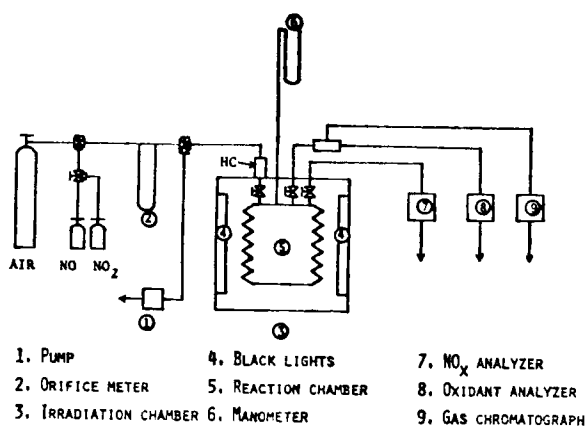


Fig.3-1. Schematic flow diagram of experimental apparatus.

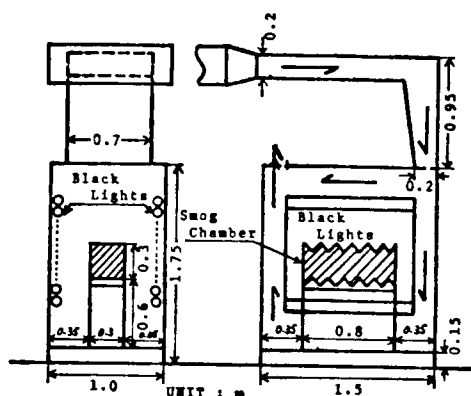


Fig.3-2. Locational relation between irradiation chamber and smog chamber.

F. I. D.) によった。同様に、アルデヒド（アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド）、および PAN、PPN の分析にもガスクロマトグラフを用いた。カラムは長さ 75 cm のステンレスパイプ、充填剤はアセクトリフタルサイトレート（担体ネオパック 1A, 60 ~ 80 mesh）を用いた。検出器は F. I. D. である。

試料濃縮には、寒剤としてドライアイスアルコールを用い、ガラス製の試料濃縮管にネオソーフ NP (40 ~ 60 mesh) 9 ml をつめてトラップした。1 回のサンプリング量は 200 ~ 400 cc である。

### 2-3 実験手順

実験手順を個条書きにすれば以下になる。

- (1) 光照射しながら、清浄空気（合成空気、湿度 10% 以下）を使って反応槽の吸排気を数回くり返し、槽内の  $\text{NO}_x$ 、炭化水素濃度が十分小さくなっていることをチェックする。
- (2)  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  の標準ガスおよび炭化水素ガスを所定の濃度になるように合成空気希釈し、槽容積を 60 l 程度に調節する。
- (3)  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、炭化水素の初期濃度を測定する。
- (4) 光照射開始後、 $\text{NO}_x$  は自動測定器により、10 分間平均値の測定値をくり返す。サンプリング流量は 100 cc/min. である。0.3 は 5 分ないし 10 分ごとに 2 分間、サンプリングをくり返す。サンプリング流量は 1 l/min である。炭化水素は 10 分ごとに 1 cc サンプリングする。生成物としてのアルデヒドや PAN、PPN の分析のためには、前述のごとく 200 cc ないし 400 cc のサンプリングの後、濃縮した。

### 2-4 使用ガス類

使用ガス類は次の通りである。 $\text{NO}$  ガスは 184 ppm の標準ガス（窒素バランス）を、 $\text{NO}_2$  ガスは 234 ppm の標準ガス（窒素バランス）を用いた。また、1-ブテンは純粋ガス（99.99%）を、合成空気は炭化水素フリーで、酸素 20.1%、窒素 79.9% の標準ガス（湿度についてはほとんど無湿と思われるが、測定器の精度限

界10%よりも少なかった)を用いた。

### 第3節 光化学スモッグに影響を及ぼす諸要因

反応実験でパラメータとして取り上げた三つの要因は、いずれも光化学反応の速度に重大な影響を与えるものであり、各要因についてそれぞれの影響を考察して行く。

#### 3-1 炭化水素とNOの初期濃度比 $(\text{HC})_i/(\text{NO})_i$ の影響

<sup>(3),(7),(11),(12),(13)</sup>  
すでに多くの研究で指摘されているように、この濃度比は光化学反応に大きな影響を持つ。一般に、濃度比が大きいほど $\text{NO}_2$ のピーク濃度到達時間と指標とした反応速度は大きくなる。

実験は、NOの初期濃度を約0.7 ppmに固定して1-ブテンの初期値を変えることによって初期濃度比を1.2 ~ 120まで変化させた系列と、NOの初期値を約1.4 ppmとして、1-ブテンを変えて初期濃度比を7.7, 31とした二つの実験よりなる。その他の条件はフラックライト数38本、温度19.0°C ~ 22.5°Cを保った。Fig. 3-3は、濃度比を変えた実験における濃度の時間変化を示す。O<sub>3</sub>のピーク後の減少は、大過剰の炭化水素がある場合に未反応の炭化水素とO<sub>3</sub>が反応して減少する場合と、反応槽壁面での分解反応を起こす場合が考えられるが、この場合、濃度比からみて恐らく前者と考えられる。

Fig. 3-4は、Fig. 3-3からO<sub>3</sub>のピーク値とピーク到達時間を読みとって、濃度比に対してプロットしたものである。この図から、濃度比が大きいほどO<sub>3</sub>のピーク到達時間が速くなることがわかる。ただし、O<sub>3</sub>のピーク値は濃度比4~6の間で最大となる。また、少数例であるが、NOの初期値が1.4 ppmのデータと0.7 ppmのデータを比較して、O<sub>3</sub>のピーク到達時間すなわち光化学反応の速度は、 $\text{NO}_2$ 濃度、温度、光量、炭化水素の種類など、他の条件が同じであれば、初期濃度比のみに依存してNOの初期濃度には影響されないことが推定できる。しかし、O<sub>3</sub>のピーク値は濃度比が同じであればNOの初期値が大きい方が大きい。

Fig. 3-4より、横軸に濃度比の対数をとってO<sub>3</sub>のピーク値をプロットしたも

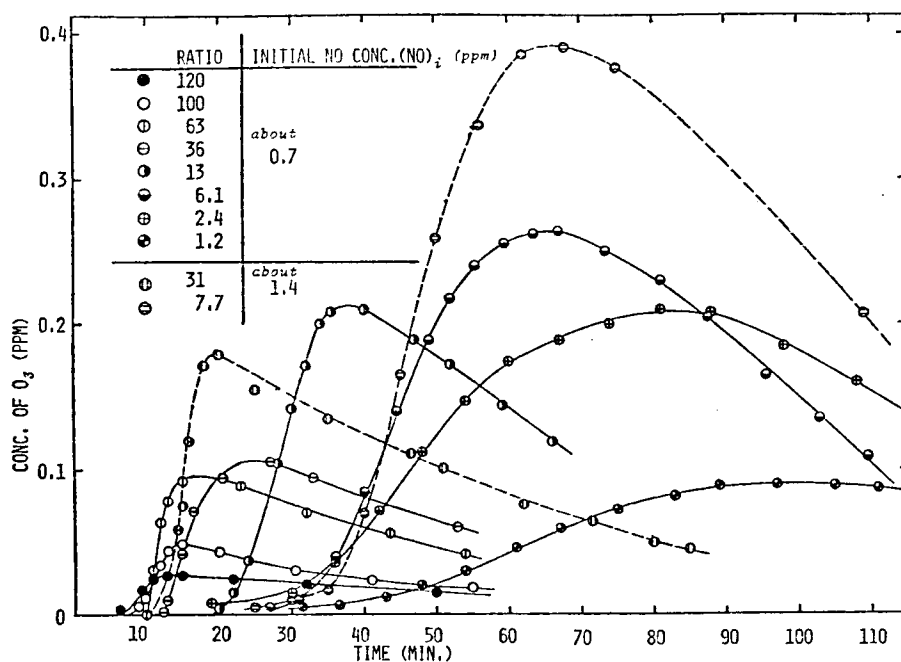


Fig.3-3.  $O_3$  concentration curves by the experiments.  
 -  $O_3$  curves vs. initial conc. ratio,  $(HC)_i/(NO)_i$  -

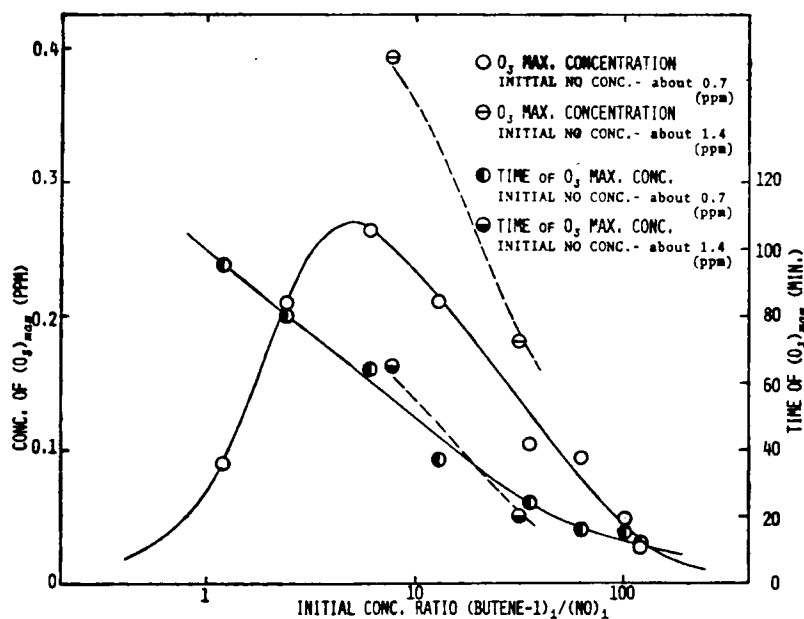
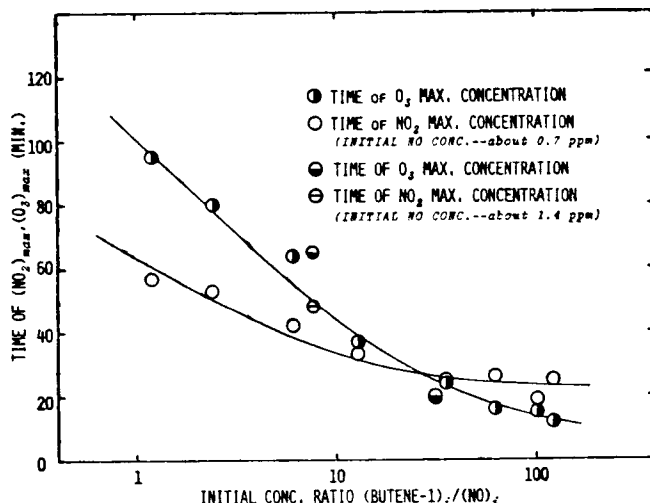


Fig.3-4. Effect of initial conc. ratio,  
 $(HC)_i/(NO)_i$ , on the time of  $O_3$  max. conc.  
 and the value of  $O_3$  max. conc.



のが左右対称のベル型になることから、炭化水素が NO に対して大過剰にある領域では炭化水素の濃度変化に対して  $O_3$  のピーク値の変化が鈍感であることがわかる。また、濃度比5あたりまででは、濃度比を減らすこと、すなわち、NOは一定にしておいて炭化水素を減少させることは、 $O_3$  を減少させるのに有効な方法である。

Fig. 3-5は濃度比に対して  $O_3$  のピーク時間と  $NO_2$  のピーク時間をプロットしたものである。炭化水素が大過剰（濃度比が大体10以上）となると、 $NO_2$  のピーク時間がほとんど変化しないことがわかる。濃度比30以上



では  $O_3$  のピーク時間が  $NO_2$  のピーク時間よりも速い。濃度比30以下では、濃度比が小さくなるほど  $NO_2$  のピーク時間と  $O_3$  のピーク時間は開いてくる。

### 3-2 温度の影響

光化学反応と温度の関係を調べた研究は比較的少なく、A. P. Altshuller<sup>(14)</sup>、柳原<sup>(3)</sup>らによるものがある程度である。Altshullerらは trans-2-butene を使って温度影響を検討し、温度が高いほど反応が速くなることを見いだした。

本論文の実験は、NOの初期濃度を約1.8ppmに、1-ブタンの初期濃度を約80ppmに固定して、温度を大体10°C ~ 40°Cの間で変化させた。また、光量はフラックライトの数を38本、19本、9本とすることにより変化させた。

$NO_2$ の分解が光化学的に起こった後、後続反応は熱反応(thermal reaction)であるから、光化学反応といっても温度による反応系への影響は当然考えられる。にど、地表付近の環境大気の温度変化は0°C ~ 40°C程度(関西や関東の都市部)

であり、この程度の温度範囲でどれぐ  
らいの影響があるかというのが問題で  
ある。

Fig. 3-6 は、温度に対して光照射  
開始後 50 分での炭化水素消費率  
 $\{ (HC)_i - (HC)_{50} \} / (HC)_i$  をプロ  
ットしたものである。温度が増加す  
るにつれて消費率が増加している。

Fig. 3-7, 3-8 は、フラックライ  
ト 38 本, 9 本の実験群の  $NO$ ,  $NO_2$  の  
濃度変化を、温度をパラメータとして  
プロットしたものである。ただし、 $NO$ ,

$NO_2$  の濃度は次式による無次元化濃度である。 $(NO)^* = (NO) / (NO)_i$ ,  
 $(NO_2)^* = (NO_2) / (NO)_i$ 。両図とも温度が高いほど  $NO_2$  濃度の増加速度が大  
きい。ただし、Fig. 3-8 すなわち光量の少ない場合の方が、温度の影響が大きい。

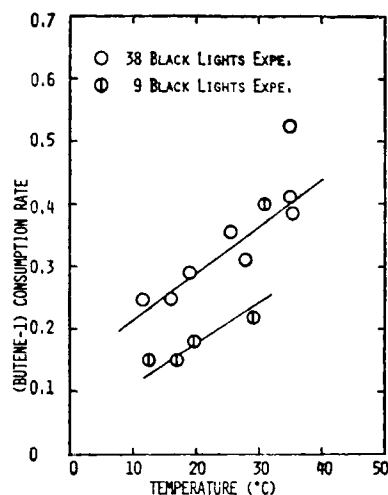


Fig.3-6. Effect of temperature  
on the hydrocarbon consump-  
tion rate.

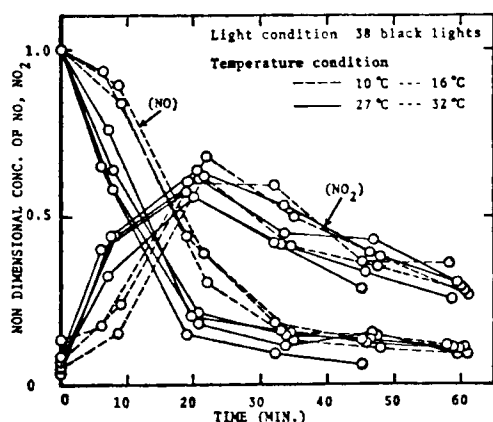


Fig.3-7. Effect of temperature  
on the  $NO, NO_2$  conc. curves  
for the case of 38 black  
lights.

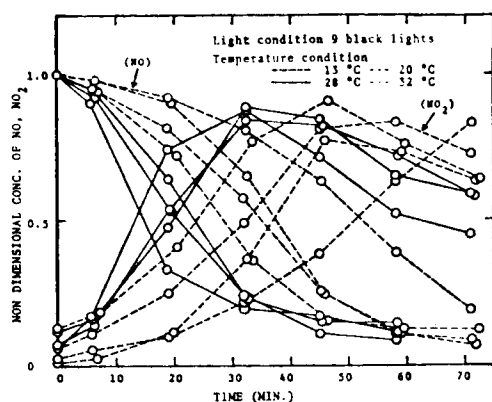


Fig.3-8. Effect of temperature  
on the  $NO, NO_2$  conc. curves  
for the case of 9 black  
lights.

NO<sub>2</sub>の初期生成速度を次式と仮定して，反応の活性化エネルギーを求めた。

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = k (1-\text{C}_4\text{H}_8)(\text{NO})(\text{NO}_2) \quad (3-2)$$

ここで，反応速度定数は Arrhenius の式により (3-3) 式で表現できる。

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3-3)$$

ただし，Aは頻度因数 (frequency factor)，Eは活性化エネルギー，Rはガス定数で  $1.987 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ，Tは絶対温度 (°K) である。

(3-2) 式を変形して，

$$k = \frac{\frac{d(\text{NO}_2)}{dt}}{(1-\text{C}_4\text{H}_8)(\text{NO})(\text{NO}_2)} \quad (3-4)$$

となる。(3-4) 式の両辺の自然対数をとって，温度T (°K) の逆数に対して  $\ln k$  を片対数紙上にプロットすれば，(3-5) 式の関係より，活性化エネルギーEは直線の傾きとして与えられる。ただし，(3-5) 式は (3-3) 式の両辺の自然対数をとったもので，次の通りである。

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3-5)$$

Fig. 3-9, 3-10 に，フラックライト3本，9本の実験群の時刻5分での上記のプロットを示す。Fig. 3-9 より，活性化エネルギー  $E = 8.15 \text{ Kcal/mol}$  とその95%信頼区間  $3.28 \leq E \leq 13.0$  を得る。また，Fig. 3-10 より， $E = 14.0 \text{ Kcal/mol}$  と95%信頼区間  $2.06 \leq E \leq 25.9$  を得る。ここで，連鎖反応の反応速度の活性化エネルギーは，もっとも速度の遅い中間反応の活性化エネルギー（たとえば(15)）で示される。本実験の場合 Fig. 3-9 と Fig. 3-10 でEの値は相当違っており，また，両方の値の信頼区間も大きく確言はできないが，8~18 kcal/mol 程度の活性

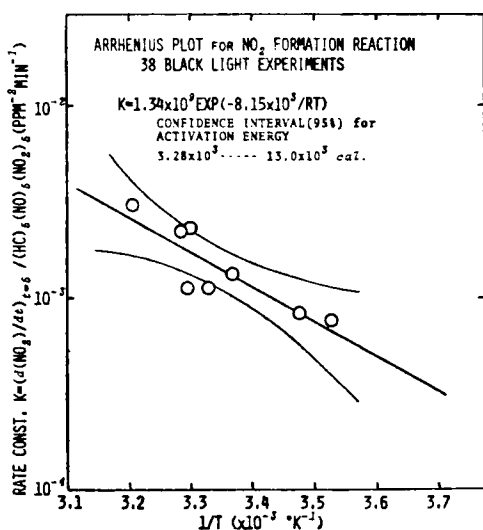


Fig.3-9. Arrhenius plot for  $\text{NO}_2$  formation reaction for the case of 38 black lights.

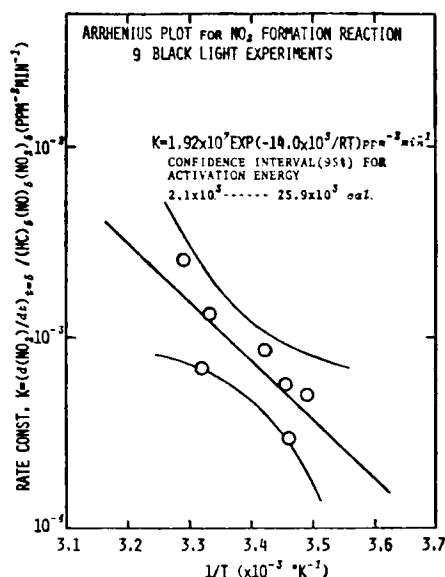


Fig.3-10. Arrhenius plot for  $\text{NO}_2$  formation reaction for the case of 9 black lights.

化エネルギーを持つ素反応が律速となっていることが推定できる。

Fig. 3-11 は、温度に対して  $\text{NO}_2$  のピーク到達時間をプロットしたもので、ブラックライト数をパラメータとしている。光量によって見かけの温度効果が異なり、光量が少ないほど温度の影響を強く受けることがわかる。

### 3-3 光量の影響

光量が多いほど反応速度が大きくなるのは

Fig. 3-11でもわかる通りである。光量が多ければ比較的低温にかかわらず反応速度が速い。

Fig. 3-7, 3-8 より、光量が多いと  $\text{NO}_2$  のピーク値が小さくなることがわかる。すなわち、 $\text{NO}_2$  濃度の時間積分値が小さい。このことは、 $\text{NO}_2$  から他の物質への変換反応がすみやかに起こることを示している。

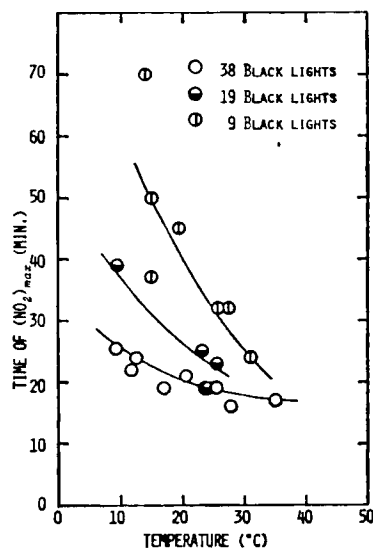


Fig.3-11. Effects of temperature and light intensity on the time of  $\text{NO}_2$  max. conc.

NOの初期濃度を1とすれば、フラックライト8本の実験の場合、NO<sub>2</sub>のピーク濃度の平均が0.6、9本の実験の場合で平均が0.85であった。

### 3-4 まとめ

この実験で得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 炭化水素とNOの初期濃度比、 $(HC)_i / (NO)_i$ の値が大きいほどO<sub>3</sub>およびNO<sub>2</sub>のピーク時間は速くなる。しかし、O<sub>3</sub>のピーク値が最大となるのは、この比が4~6の値をとるときである。
- (2) O<sub>3</sub>およびNO<sub>2</sub>のピーク時間、すなわち反応系の速度は $(HC)_i / (NO)_i$ の関数であり、 $(NO)_i$ の関数ではない。ただし、この場合、温度、光量、炭化水素の種類、NO<sub>2</sub>の初期レベルなどの条件は同一とする。O<sub>3</sub>のピーク濃度は、同じ濃度比であればNOの初期濃度が大きいほど大きい。
- (3) (1)の結果から、O<sub>3</sub>濃度を減少させるために炭化水素を減らそうとする政策は、濃度比 $(HC)_i / (NO)_i$ をよりずっと小さい値にできる時のみ有効である。また、 $(HC)_i / (NO)_i$ を減らすために $(NO)_i$ が大きい方がよいのではないかという議論は、NO自身の毒性ももちろん重大であるし、(2)の結果からも(Fig. 3-4 参照)非常に危険である。むしろ、 $(NO)_i$ を極端に小さくすることによって $(HC)_i / (NO)_i$ を非常に大きな値にすることの方がO<sub>3</sub>抑制に見込みがある。
- (4) 光化学反応に対する温度の影響は10°Cから40°C程度の温度範囲でも確かに認められる。温度が高いほど反応速度が大きい。光量が比較的小さくても、高温になれば反応が非常に速くなる(Fig. 3-11 参照)。
- (5) 温度の影響は見かけ上光量の大きさと相互作用があって、光量が小さいほど温度効果が顕著となる(Fig. 3-11 参照)。
- (6) 光化学反応の律速となっている反応の活性化エネルギーはおおよそ8~14 kcal/molであろう。

#### 第4節 アルデヒドによる光化学反応

アルデヒドは主として内燃機関，ディーゼルエンジン，焼却炉などでの不完全燃焼によって生成し，環境大気中にかなり存在する。たとえば，大都市の近郊である京都府大山崎町では，昭和50年7月7日から7月14日までの間で総アルデヒド（脂肪族）の最高値として36.6 ppb を，ホルムアルデヒドの最高値として9.8 ppb を記録した<sup>(16)</sup>。ところで，光化学スモッグにおいて，アルデヒドは他の反応的な炭化水素類（オレフィン族，芳香族）と同様の役割を果たし，NO から NO<sub>2</sub> への酸化，O<sub>3</sub> 生成などに寄与することがいくつか報告されている<sup>(17)(18)(19)</sup>。また，アルデヒドは炭化水素-NO<sub>x</sub> 系の光化学反応の生成物でもあるので，その光化学スモッグ中の挙動を調べることはいっそう重要な問題となる。ここでは，アルデヒド（CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO）-NO<sub>x</sub> 系の光化学反応実験および炭化水素（1-ブテン，trans-2-ブテン）-NO<sub>x</sub> 系の実験によって，アルデヒドの光化学反応の特徴と，炭化水素からの生成挙動を調べる。また，反応モデルによるシミュレーションによって，アルデヒドの反応では直接の光分解反応を必ず考慮しなければならないことを明らかにする。

##### 4-1 アルデヒドの反応特性

2-3 および3-5で述べたことを基にして，アルデヒドとオレフィンの反応特性を比べてみる。Table 2-7 と Table 2-8 より，アルデヒドの反応速度定数はO-オレフィンの系に比べて1オーダーから2オーダー低いことが注目される。また，アセトアルデヒド（CH<sub>3</sub>CHO）とプロピオンアルデヒド（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO）では，前者の方が後者よりも速度定数が多い。これらの点に関係して後に実験的に明らかにされるように，CH<sub>3</sub>CHO や C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO が1-ブテン（1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>）やtrans-2-ブテン（trans-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>）と同程度の反応性を持つこと，C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOの方がCH<sub>3</sub>CHOよりも反応性が高いことなどが疑問点として残る。S. L. Kopczynski<sup>(19)</sup>らも，オキシダントの生成量の点などから，C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO が CH<sub>3</sub>CHO やホルムアルデヒド（HCHO）よりも反応的であるとしている。

Fig. 2-8 に，S. K. Kopczynski<sup>(19)</sup>らによるC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO に対する反応スキームがC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO-NO<sub>x</sub>系についてまとめられている。このスキームに従い，

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOは次第に低分子量のアルデヒドへ変化していく。また、高度45°の太陽光によるアルデヒドの光

Table 3-1. Absorption and photolysis rate constants of aldehydes for solar radiation (zenith angle 45°).<sup>(20)</sup>

	Absorption Rate Constant ( $k_a$ ) (min <sup>-1</sup> )	Quantum Yield ( $\phi$ )	Photolysis Rate Constant ( $k$ ) (min <sup>-1</sup> )
H·CHO	$\sim 0.83 \times 10^{-2}$	$\sim 0.4$	$0.33 \times 10^{-2}$
Aliphatic Aldehydes	$0.33 \times 10^{-2}$	$0.2 \sim 0.7$	$0.67 \times 10^{-3}$ $\sim 0.23 \times 10^{-2}$

N. B. rate constant  $k = k_a \cdot \phi$

吸収速度定数 ( $k_a$ )

と分解速度定数 ( $k_a \cdot \phi$ ) は Table 3-1<sup>(20)</sup> で与えられる。Table 3-1 の値は、NO<sub>2</sub> の  $k_a \cdot \phi$  が 0.2 ~ 0.5 min<sup>-1</sup> というオーダーであることを比較すれば、数百分の一程度の非常に小さい値であるが、アルデヒド NO<sub>x</sub> 系の光化学反応では大きな意味を持つことを後に明らかにする。

次に、オレフィン (1-ブテン, trans-2-ブテン) - NO<sub>x</sub> 系の光化学反応にあるアルデヒドの生成機構を検討する。第2章で述べた Fig. 2-5 a, b あるいは c と Fig. 2-6 a, b に従ってアルデヒドが生成して行く。

## 4-2 実験結果

### 4-2-1 CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO を出発物質とした実験

Table 3-2 に初期濃度などの諸条件を示す。実験は (NO)<sub>i</sub> ÷ 2.54 ppm とし、(CH<sub>3</sub>CHO)<sub>i</sub> = 2.17, 11.30 ppm と変えたもの (Fig. 3-12, 3-13 参照) と、(NO)<sub>i</sub> ÷ 1.91 ppm で (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO)<sub>i</sub> ÷ 3.4, 2.38, 29.37 ppm と変えたもの (Fig. 3-14, 3-15 参照) からなる。

Table 3-2. Experimental conditions for aldehyde-NO<sub>x</sub>-air system.

RUN	(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>i</sub> ppm	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO) <sub>i</sub> ppm	(NO) <sub>i</sub> ppm	(NO <sub>2</sub> ) <sub>i</sub> ppm	Temperature °C	Number of Black Lights
1	2.17	—	2.52	0.2	20±1	38
2	11.30	—	2.56	0.1	20±1	38
3	—	3.4	2.52	0.1	21±1	38
4	—	11.90	1.80	0.05	21±1	38
4	—	29.37	1.40	0.05	20±1	38

#### (a) アルデヒドの反応性

NO<sub>2</sub> がバック濃度に達する時間を指標としてアルデヒドの反応性を評価する。

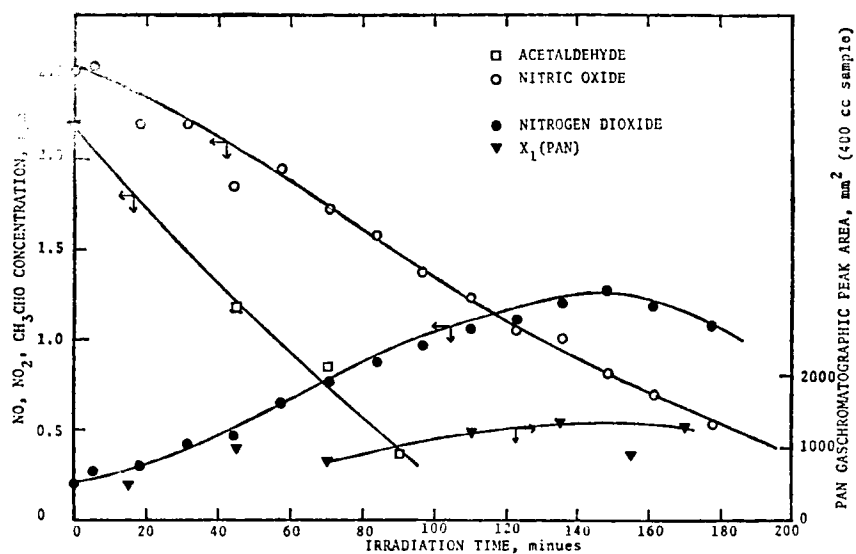


Fig.3-12. Acetaldehyde- $\text{NO}_x$ -air system (RUN 1)

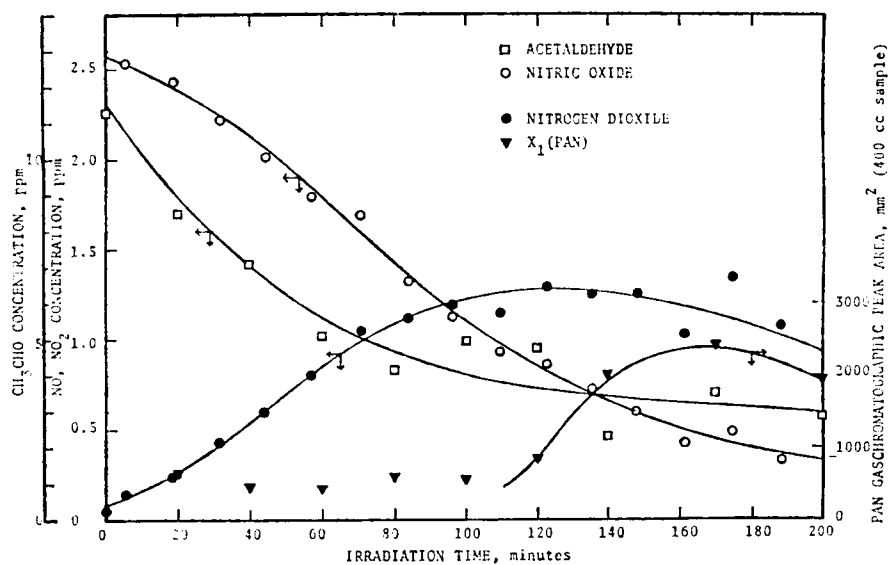


Fig.3-13. Acetaldehyde- $\text{NO}_x$ -air system (RUN2)



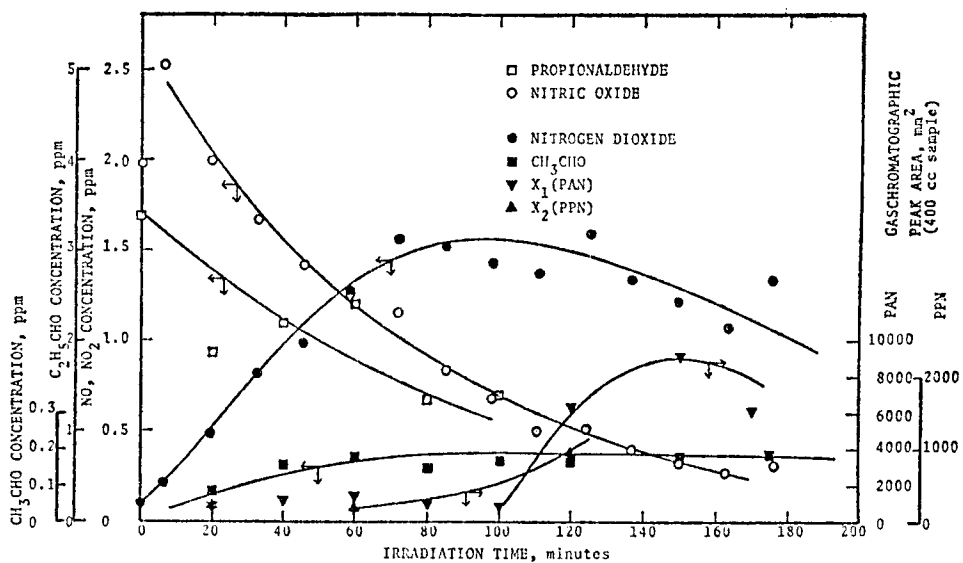


Fig.3-14. Propionaldehyde-NO<sub>x</sub>-air system (RUN3)

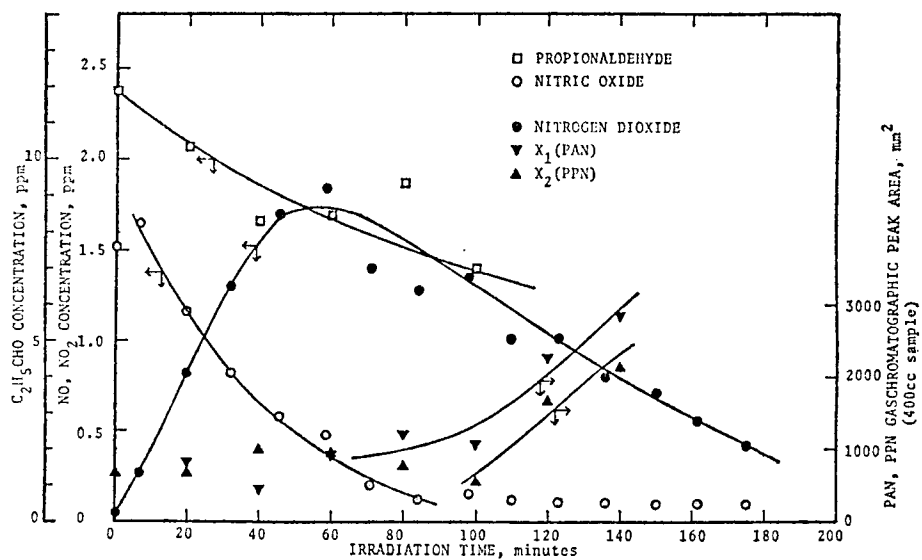


Fig.3-15. Propionaldehyde-NO<sub>x</sub>-air system (RUN4)

Fig. 3-16, 初期濃度比(アルデヒド);  
 $(\text{NO})_i$  に対して  $\text{NO}_2$  ピーク時間をプロ  
 ットしたものを示す。Fig. 3-16 より,  
 反応性はプロピオンアルデヒドの方がア  
 セトアルデヒドより大きい。また, アル  
 デヒドの反応性はブテンなどのオレフィ  
 ン類とほぼ等なる。特にプロピオンアル  
 デヒドの場合はよりである。

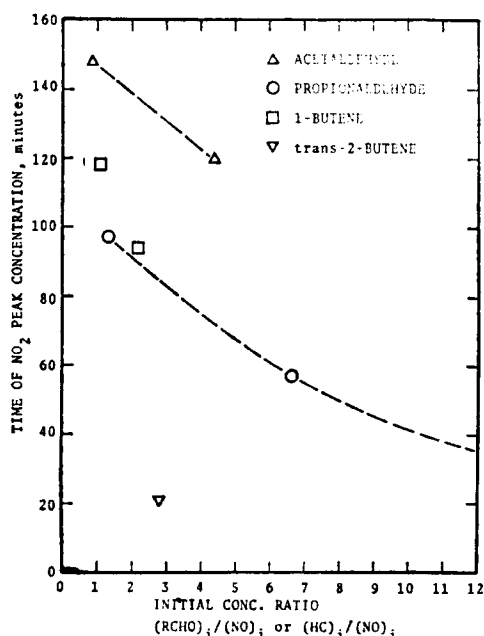


Fig. 3-16. Time of  $\text{NO}_2$  peak  
 peak conc. vs. initial conc.  
 ratio,  $(\text{RCHO})_i/(\text{NO})_i$  or  
 $(\text{HC})_i/(\text{NO})_i$ .

(b) 反応生成物  $X_1$  (PAN),  $X_2$  (PPN)

$\text{CH}_3\text{CHO} - \text{NO}_x$  系からは, カスクロ  
 によって目立つ生成物として  $X_1$  を見い  
 だした。同じく,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} - \text{NO}_x$  系  
 からは,  $X_1$ ,  $X_2$  が生成することを見  
 いだした。

$X_1$ ,  $X_2$  および  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  のカスクロ保持時間は以下のようにあつ  
 た。キャリアーガス (He) の流量は  $25 \text{ cc/min}$ ,  $\text{H}_2$  の流量は  $20 \text{ cc/min}$  とし  
 た。また, カラム長は  $75 \text{ cm}$  である。

$\text{CH}_3\text{CHO}$  ---- 30秒

$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  ---- 36秒

$X_1$  ---- 40秒

$X_2$  ---- 48秒

$X_1$  は PAN ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$ ),  $X_2$  は PPN ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{NO}_2$ ) と推定される。  
 Fig. 3-12, 3-13 および Fig. 3-14, 3-15 より  $X_1$ ,  $X_2$  の濃度変化パターン  
 には著しい特徴がある。つまり,  $X_1$ ,  $X_2$  濃度が大きくなり始めるのは  $\text{NO}$  濃  
 度が十分低くなり, かつ  $\text{NO}_2$  濃度が高くなってからであることがわかる。たとえば  
 Fig. 3-12 では, 160 分ぐらいまではまだ  $\text{NO}$  濃度が大きくて, PAN 濃度は低く  
 抑えられている。逆に, Fig. 3-14, 3-15, 3-16 では,  $\text{NO}$  濃度が低くなるの

を待つ PAN, PPN は増加する。

この現象は、機構的には Fig. 2-8 より説明できる。すなわち、PAN タイプの物質を生成する  $R \cdot CO_3$  ラジカル (peroxy acyl radical) に対しては、 $NO$  と  $NO_2$  が競合的であり、 $NO$  が小さく、 $NO_2$  が大きくなったところで反応  $RCO_3 + NO_2 \rightarrow RCO_3 + NO_2$  が反応  $RCO_3 + N \rightarrow RCO_2 + NO_2$  にまさるようになるということである。いいかえれば、 $RCO_3$  と  $NO$  の反応が非常に速く、 $NO$  が存在する間は  $RCO_3$  ラジカルは低濃度で抑えられる。従って PAN タイプ化合物の生成量が少ない。

#### 4-2-2 オレフィン族炭化素 (1-ブテン, trans-2-ブテン) - $NO_x$ 系からのアルデヒドの生成

初期濃度などの条件は Table 3-3 に示す通りである。trans-2-ブテンを用いた実験のデータ図を Fig. 3-17, 3-18, 3-19 に示す。Fig. 3-17, 3-18 はフラックライト 9 本を用いた実験で、Fig. 3-19 はフラックライト 38 本の実験である。Fig. 3-17 と Fig. 3-18, 3-19 を比較することによって、炭化水素が過剰にあるときはアルデヒドは増加し続け (Fig. 3-17 参照)、炭化水素が消費し尽された後、アルデヒドも減少し

はじめることがわかる。同様のことが、1-ブテンを用いた実験でもいえる (Fig. 3-20, 3-21 参照)。

trans-2-ブテンから

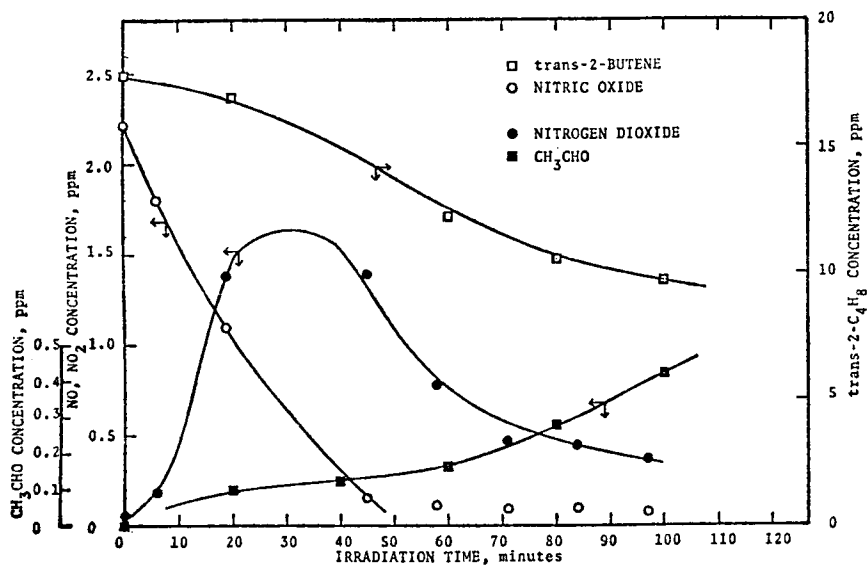


Fig. 3-17. Trans-2-butene- $NO_x$ -air system (RUN11)

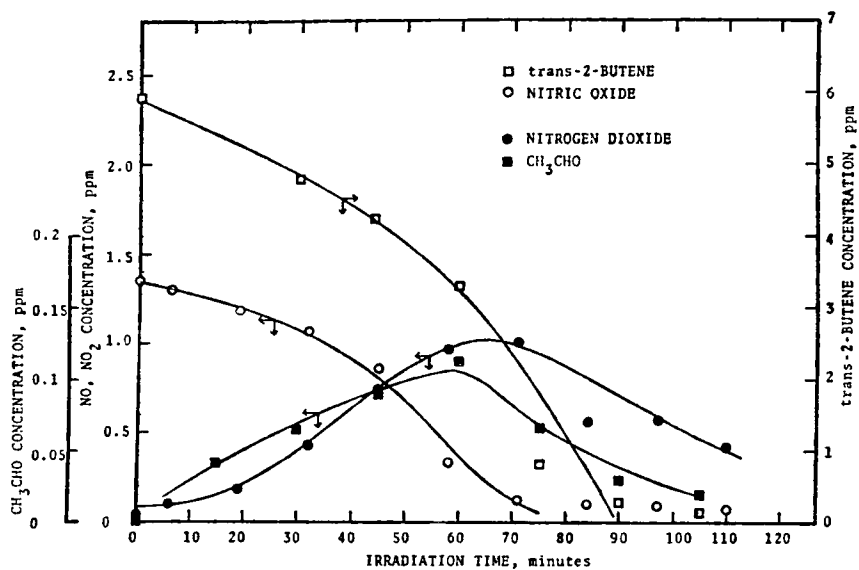


Fig.3-18. Trans-2-butene- $\text{NO}_x$ -air system (RUN12)

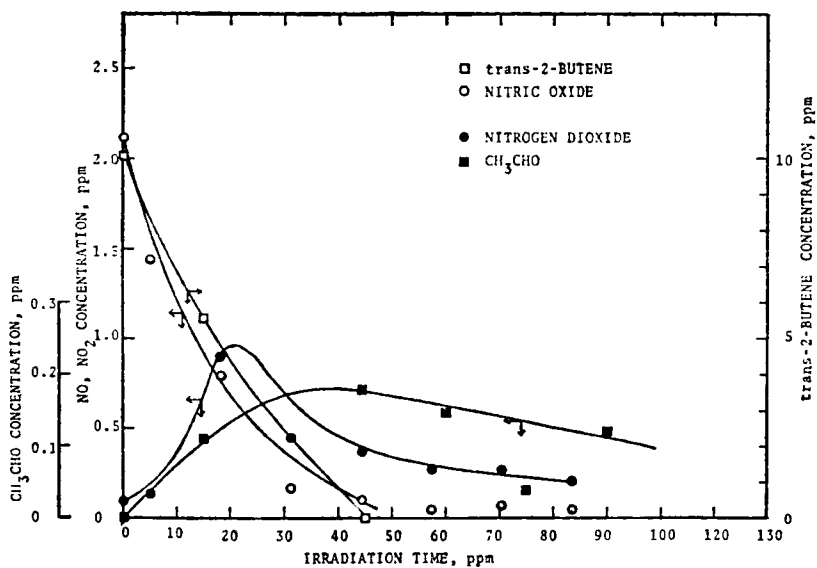


Fig.3-19. Trans-2-butene- $\text{NO}_x$ -air system (RUN19)

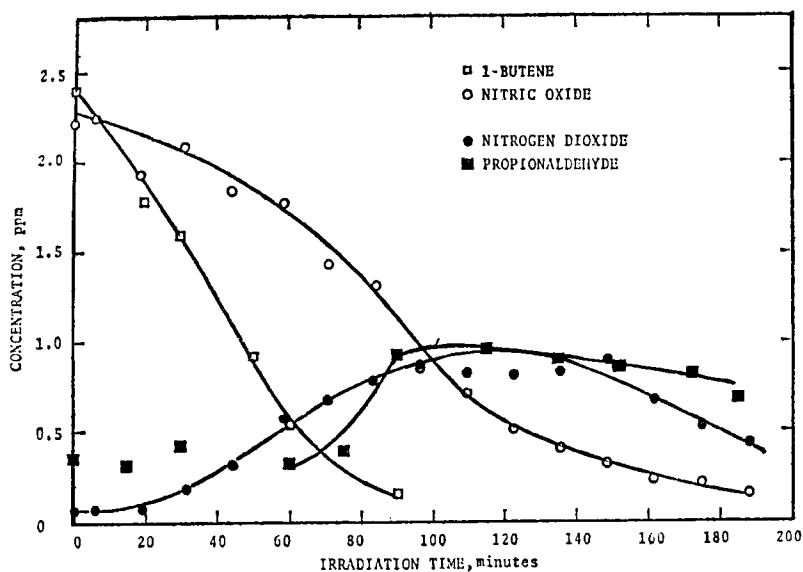


Fig.3-20. 1-butene-NO<sub>x</sub>-air system(RUN20)

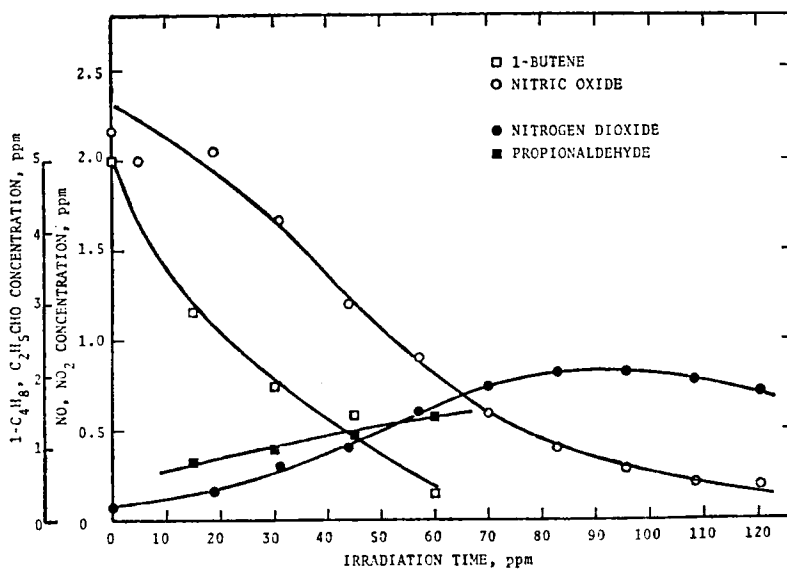


Fig.3-21. 1-butene-NO<sub>x</sub>-air system(RUN15)

Table 3-3. Experimental conditions for olefinic hydrocarbon-NO<sub>x</sub>-air system.

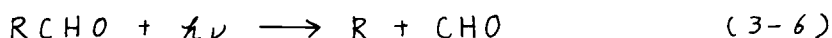
RUN	(1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>i</sub> (ppm)	(trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>i</sub> (ppm)	(NO) <sub>i</sub> (ppm)	(NO <sub>2</sub> ) <sub>i</sub> (ppm)	Temperature (°C)	Number of Black Lights
11	—	18.5	2.22	0.05	17±1	9
12	—	5.9	1.35	0.05	18±2	9
13	—	5.5	2.00	0.08	21±1	38
14	2.40	—	2.28	0.07	21±1	38
15	5.00	—	2.30	0.09	20±1	38

は CH<sub>3</sub>CHO と HCHO が生成し、1-ブテンからは C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO と HCHO が生成する (Fig. 2-5a, b, 2-6a, b 参照)。ただし、これらのアルデヒドも Fig. 2-8 のスキームに従い、さらに低分子量のアルデヒドを経て、CO などに变化していく。

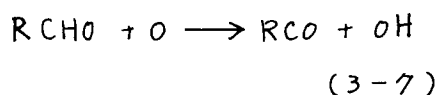
### 第5節 アルデヒド-NO<sub>x</sub>系の反応モデルによるシミュレーション

この節ではアルデヒド-NO<sub>x</sub>系反応のシミュレーションによって、アルデヒドの反応性を明らかにする。ただし、筆者らが炭化水素(オレフィン)-NO<sub>x</sub>系に対して考案したモデル<sup>(21)</sup> (Table 3-4) (第5章で述べる)を少し修正して使用できるようにするため、アルデヒドの個々の反応に若干の簡単化をほどこす。

アルデヒド独自の基本反応として、次のようなものがある。まず、アルデヒドの直接光分解反応を考える。



3-5-1 で述べたように、地表にと Table 3-4. Photochemical smog model for olefinic hydrocarbon. べく太陽光の短波長限界が 3000 Å 程度と考えられるので、アルデヒドの分解法として (3-6) 式のみをとる。また、原子状酸素 O との反応として (3-7) 式を考える。



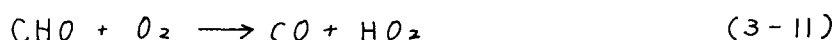
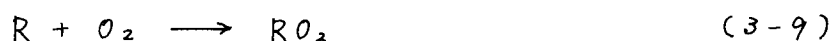
同様に、OH ラジカルとの反応として

1. NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{h\nu}$ NO + O	0.37 min <sup>-1</sup>
2. O + O <sub>2</sub> + M $\longrightarrow$ O <sub>3</sub> + M	1.51 × 10 <sup>-5</sup> ppm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>
3. NO + O <sub>3</sub> $\longrightarrow$ NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	28.7 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
4. HC + O $\longrightarrow$ A·X <sub>2</sub>	6800 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
5. HC + O <sub>3</sub> $\longrightarrow$ A·X <sub>2</sub>	0.016 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
6. HC + X <sub>1</sub> $\longrightarrow$ C·X <sub>2</sub>	25000 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
7. X <sub>2</sub> + NO $\longrightarrow$ X <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	
8. X <sub>2</sub> + NO $\longrightarrow$ NO <sub>2</sub> + D·X <sub>1</sub> × S <sub>7</sub> + D1·X <sub>2</sub> ' × S <sub>5</sub> + F·RCHO	500 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
9. (X <sub>2</sub> ' + NO $\longrightarrow$ NO <sub>2</sub> + X <sub>1</sub> ) × S <sub>5</sub>	300 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
N. B. X <sub>1</sub> ...OH, X <sub>2</sub> ...RO <sub>2</sub> , RCO <sub>3</sub> , X <sub>2</sub> '...HO <sub>2</sub>	

(3-8)式をとる。(Fig. 2-8 参照)



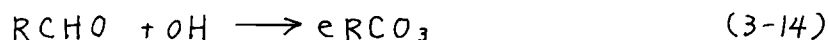
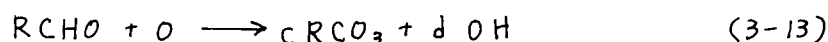
ここで、空気中ではR, RCO, CHOラジカルとO<sub>2</sub>との反応は可みやかに起こり、それぞれのラジカルとO<sub>2</sub>の反応は(3-9)~(3-11)式で与えられる。(Fig. 2-8 参照)



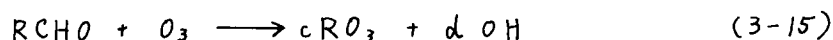
ここで、反応(3-9), (3-10), (3-11)を用いて反応(3-6), (3-7), (3-8)を簡単化する。また、アルデヒドがC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOやCH<sub>3</sub>CHOのように分子量の多いものは、さらに低分子のアルデヒドに変化して行くことを考えて、化学量論係数にあたるものをパラメーターと見なす。さらに、COやH<sub>2</sub>Oのように最終生成物と考えられるものを反応式からはずす。以上のような操作の後、たとえば(3-6)式は、(3-9), (3-11)式を考慮して(3-12)式となる。



同様に(3-7), (3-8)式は(3-13), (3-14)式となる。

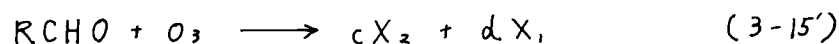
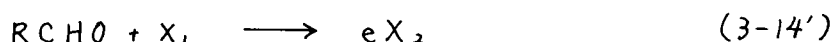
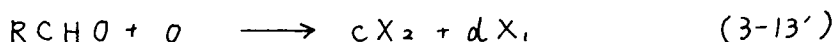
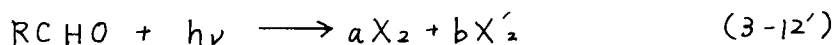


アルデヒドとO<sub>3</sub>の反応は(3-13)式と相似であると考えて、(3-15)式となる。

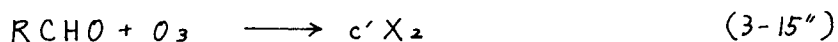
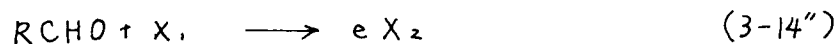
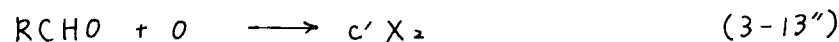
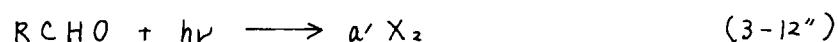


いま、(3-12)~(3-15)式には4種類のラジカルが含まれているが、そのNO<sub>x</sub>に対する機能面に着目してRO<sub>2</sub>とRCO<sub>3</sub>を同等のラジカルと考え、3種類に分類する。さらに、それぞれにX<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>'という記号を割りあてる。すなわち、

OH... $X_1$ ,  $RO_2$ ,  $RCO_3$ ... $X_2$ ,  $HO_2$ ... $X'_2$ となる。新しい記号を使えば、(3-12)~(3-15)式は(3-12')~(3-15')式となる。(上に述べたように、ここで用いる $X_1$ ,  $X_2$ はFig. 3-12~Fig. 3-15に出てくる $X_1$ ,  $X_2$ とは異なるものを意味する。)



ここで、計算の簡単化のためとTable 3-4のモデルをできるだけ利用するため、(3-13')式と(3-15')式についてはオレフィン族炭化水素の場合と相似に考える。また、(3-12')式についても同様の簡単化をする。よって、反応式(3-12')~(3-15')は、(3-12'')~(3-15'')となる。



さて、Table 3-4中の炭化水素(HC)の代りにアルデヒド(RCHO)を置き換えて、さらに反応(3-12'')を加えたモデル(Table 3-5)によって、アルデヒドの直接光分解反応(3-12'')の効果を確かめる。

Table 3-5. Photochemical smog model for aldehyde.

計算にあたっての諸仮定を以下に示す。

(i) Table 3-5のモデルについては、パラメータ $S_5 = S_7 = 1$ としたモデルを用いる。

(ii) Table 3-4の $S_5 = S_7 = 1$ モデルによって、Gulf Research CO.のフロンセン- $NO_x$ 系の反応データを使って推定したパラメータ値は、

1. $NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$	0.37 min <sup>-1</sup>
2. $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	$1.51 \times 10^{-5}$ ppm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>
3. $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$	28.7 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
4. $RCHO + O \longrightarrow A \cdot X_2$	330 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
5. $RCHO + O_3 \longrightarrow A \cdot X_2$	0.016 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
6. $RCHO + X_1 \longrightarrow C \cdot X_2$	46000 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
7. $X_2 + NO_2 \longrightarrow X_2NO_2$	
8. $X_2 + NO \longrightarrow NO_2 + D \cdot X_1 \times S_7$ + $D1 \cdot X'_2 \times S_5 + F \cdot RCHO$	500 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
9. $(X'_2 + NO \longrightarrow NO_2 + X_1) \times S_5$	300 ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
10. $RCHO \xrightarrow{h\nu} 2X_2$	0.0005, 0.002 min <sup>-1</sup>
N.B. $X_1$ ...OH, $X'_2$ ... $RO_2$ , $RCO_3$ , $X'_2$ ... $HO_2$	



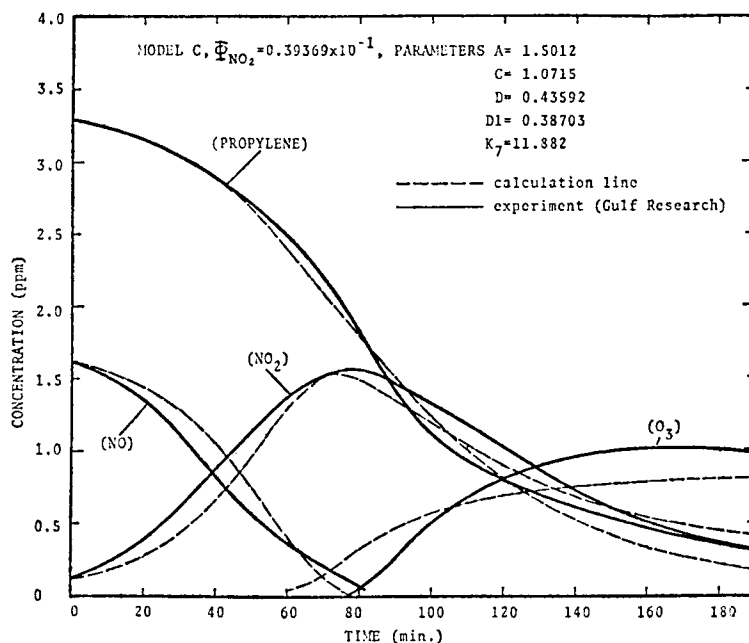


Fig.3-22. Simulation of propylene-NO<sub>x</sub>-air system (Gulf Research Co. experiment) by the model of Table 3-4.

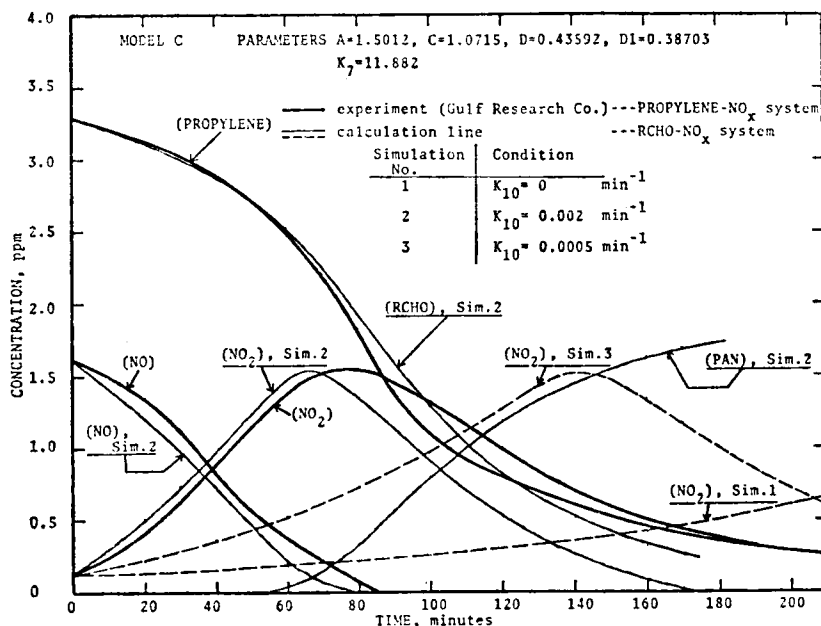


Fig.3-23. Test simulation of aldehyde NO<sub>x</sub>-air system by the model of Table 3-4.

- Test on the effect of the direct photolysis reaction of aldehyde -

$A = 1.5012$  ,  $C = 1.0715$  ,  $D = 0.43592$  ,  $D_1 = 0.38703$  ,  $k_7 = 11.882$  である。

- (iii) Table 3-5 のモデル中のパラメータについては, (ii) と同じ値を用いる。すなわち, 本文中の (3-13''), (3-14''), (3-15'') 式で  $c' = A = 1.5012$  ,  $e = C = 1.0715$  とする。また,  $F = 0$  とする。
- (iv) (3-12'') 式のパラメータ  $a'$  を 2 とする。(3-12'') 式の分解速度定数は Table 3-1 の値を参考にして,  $0.0005 \text{ min}^{-1}$  と  $0.002 \text{ min}^{-1}$  の二種類を用いる。Fig. 3-22 に Gulf Research Co. の実験結果と  $S_5 = S_7 = 1$  モデルによる計算値を示す。

さて, 4-2-1 , 4-2-2 の実験結果より, アルデヒド ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) がオレフィン族 (1-ブテンなど) とほぼ同程度の反応性を示すことがわかっている。(Fig. 3-16 参照) よって, Table 3-5 のモデルによるシミュレーションの結果,  $\text{NO}_x$  などの濃度パターンが Fig. 3-22 のデータと同じようなパターンを示せば, その反応モデルはアセトアルデヒドについて適当な構造を持つと考えられる。計算では, アルデヒドの光分解を考慮する場合と, 考慮しない場合の二つについて検討した。Fig 3-23 に,  $k_{10} = 0, 0.0005, 0.002 \text{ min}^{-1}$  (Table 3-5) としたときの  $\text{NO}_2$  のパターンなどを示す。Fig. 3-23 より,  $\text{RCHO} - \text{NO}_x$  系の光化学反応では分解の速度定数が  $\text{NO}_2$  に比べてはるかに小さいにもかかわらず, アルデヒドの直接光分解を考慮せざるを得ないことが明らかである。さらに, Fig. 3-23 の Simulation 2 より,  $\text{X}_2\text{NO}_2$  (PAN) は  $\text{NO}$  が十分小さくなってから大きくなり始めており, 4-2-1 での実験結果と一致するものである。

## 第6節 まとめ

これまで得られた結果をまとめて個条書きにすると, 以下のようになる。

- (1)  $\text{NO}_2$  のホーク時間を指標にとれば, アルデヒド ( $\text{CH}_3\text{CHO}$  ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ) はオレフィン族炭化水素 (1-ブテン, *trans*-2-ブテン) と同程度の反応性

を示す。また、 $C_2H_5CHO$  は  $CH_3CHO$  よりも反応性が高い。

(2)  $CH_3CHO - NO_x$  系では PAN ( $CH_3CO_2NO_2$ ) が、 $C_2H_5CHO - NO_x$  系では PAN と PPN ( $C_2H_5CO_2NO_2$ ) が主成分として見いだされた。PAN および PPN は、NO 濃度が十分に低く（反対に  $NO_2$  濃度が高くなっている）ってから濃度が高くなる。すなわち、見かけ上の挙動は  $O_3$  とよく似ている。この事実が  $RCO_2$  ラジカルに対する NO と  $NO_2$  の反応性の差から来ていると推測できる。このような挙動は、シミュレーションによっても定性的に確かめられた。

(3) アルデヒド -  $NO_x$  系の光化学反応ではアルデヒドの直接光分解が大きな効果を持ち、これなしでは反応系の挙動が説明できないことがわかった。シミュレーションに用いた分解の速度定数は  $0 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0005 \text{ min}^{-1}$  および  $0.002 \text{ min}^{-1}$  である。連立常微分方程式の数値解法にはハミング法<sup>(23)</sup>を用いた。また、Fig. 3-22 のパラメータ A, C, D, DI および  $k_7$  の推定にはローゼンブロッグ法<sup>(22)</sup>を用いている。

### 第3章 参考文献

- (1) Kasahara, M. (1975): Aerosol particle formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapor. Doctor thesis, Dept. of Sanitary Eng. Faculty of Eng., Kyoto University.
- (2) Kasahara, M. and K. Takahashi (1976): Experimental studies on aerosol particle formation by sulfur dioxide. Atmos. Environ. 10, 475-48.
- (3) たとえば、柳原茂 (1972): スモックチャンバーによる光化学反応の実験. 光化学反応による大気汚染に関する学術講演会講演集, 35-48.
- (4) たとえば、秋元肇、奥田典夫、鷲田伸明、星野幹雄、井上元、涌巻文郎 (1977): 真空型光化学スモックチャンバーの設計とその特性. 第18回大気汚染全国協議会大会講演予稿集, 151.
- (5) Pitts, Jr., J. N., J. M. McAfee, W. D. Long, and A. M. Winer (1976): Long-path infrared spectroscopic investigation at ambient concentration of the 2% neutral buffered potassium iodide method for determination of ozone. Environ. Sci. Technol. 10, 787-93.
- (6) Altshuler, A. P. and J. J. Bujalini (1971): Photochemical aspects of air pollution; A review. Environ. Sci. Technol. 5, 39.
- (7) 北田敏宏、平岡正勝 (1977): 光化学反応 (HC-NO<sub>x</sub>-Air系) に影響を及ぼす2, 3の要因. 大気汚染研究, 12, 18-25.
- (8) 北田敏宏、平岡正勝 (1977): アルデヒドの光化学反応. 大気汚染研究, 12, 28-37.
- (9) 柳原茂 (1974): チャンバー研究の進歩と問題点. 大気汚染全国協議会第15回大会総会シンポジウム.
- (10) Stedman, D. H. and H. Niki (1973): Photolysis of NO<sub>2</sub> in air as

measurement method for light intensity. Environ. Sci. Technol. 7, 735.

- (11) Altshuller, A. P. and S. L. Kopczynski (1967): Chemical aspects of the photooxidation of the propylene-nitrogen oxide system. Environ. Sci. Technol. 1, 899.
- (12) Altshuller, A. P. and J. J. Butalini (1971): Photochemical aspects of air pollution. A review. Environ. Sci. Technol. 5, 39.
- (13) Dimitriadis, B. (1977): Oxidant control strategies. Part I. Urban oxidant control strategy derived from existing smog chamber data. Environ. Sci. Technol. 11, 80.
- (14) Altshuller, A. P. and J. J. Butalini (1963): The effect of temperature on photochemical smog reactions. Intern. J. Air Water Poll. 7, 769.
- (15) セミョーノフ, 菅忠男, 秋田秋八訳 (1963): 化学反応論上, 岩波書店.
- (16) 日本環境衛生センター (1976): 移動用光化学スモッグチャンバーによる調査報告書, 124.
- (17) Dimitriadis, B. and T. C. Wesson (1972): Reactivities of exhaust aldehydes. J. Air Poll. Control Assoc. 22, 33.
- (18) Butalini, J. J., B. W. Gay, Jr., and K. L. Brubaker (1972): Hydrogen peroxide formation from formaldehyde photooxidation and its presence in urban atmospheres. Environ. Sci. Technol. 6, 816.
- (19) Kopczynski, S. L., A. P. Altshuller and F. D. Sutterfield (1974): photochemical reactivities of aldehyde-nitrogen oxide system. Environ. Sci. Technol. 8, 909.
- (20) Leighton, P. A. (1961): Photochemistry of air pollution, Academic Press.
- (21) 北田敏広, 平岡正勝 (1977): コンパクト化された光化学反応モデル (II) - HC-NO<sub>x</sub> - Air系, モデルパラメーターの推定 - . 大気汚染研究, 12, 175-83.
- (22) Kowalik, J. and M. R. Osborne (山本善之, 小山建夫訳) (1970): 非線型

最適化問題, 52, 培風館.

- (23) Southworth, R. W. and S. L. Deleeuw (岩田倫典訳) (1968): 電子計算機のための数学Ⅱ-数値解析-. 428, 共立出版.

## 第4章 反応のシステムズダイナミックス (Systems Dynamics) 的な見方

本章では、化学反応も一つのフィードバックループを持つ現象であることを示し、反応システムにできるループ構造について述べる。すなわち、反応のシステムズダイナミックス的な見方を解説する。

### 第1節 システムズダイナミックス概説

#### 1-1 システムズダイナミックス手法の目的と適用できる対象

システムズダイナミックス<sup>(1)~(3)</sup>は、J. W. Forrester を中心として開発されたもので、複雑なシステムの数式モデル化のための方法論である。

世の中の現象には、すでに適用すべき数式モデルの決まっているものがある。すなわち、質点系の運動ならニュートンの運動方程式、流体の運動なら Navier - Stokes の式、拡散現象なら拡散方程式などである。一方、種々の社会現象、たとえば世界の人口変動のダイナミックス、景気変動等には完成した普遍的な数式モデルはなく、どのような要素でシステムが構成されているかということすら明確でない（一方、たとえば質点系の運動では、質点の重さ、位置、および系に働く力の方向と大きさというように、システムを構成する要素は明らかである）。システムズダイナミックスはこのような問題のモデル化に対して一つの方法論を与える。

S. D. (Systems Dynamics) によるモデル化の欠点といえるものは、一つはモデル化の任意性であろう。すなわち、注目している現象をモデル化する場合、同じ量の情報を使って作られるモデルは、一般には（単純な問題以外は）一意的ではなく、作られたモデルの正当性は先見的に保障されない。モデルの正当性は、広範な実現象をうまく説明できるかどうかを実際にシミュレーションしてみても検証する他ない。したがって、モデルを過信することは避けなければならない。もう一つは、有限個の状態変数を持つシステムしか扱えないということであろう。したがって、分布定数系であって偏微分方程式で記述される現象を S. D. でモデル化した場合、集中定数化した近似モデルしか構成できないということになる。

## 1-2 システムズダイナミックスによる問題解決の手順

システムズダイナミックスによる問題解決の手順は、あてに対象とする問題に関連した情報が集められているとすると、次のようにまとめられる。

(S1) システム境界を決定する。

解析しようとする対象と目的を明確にして、モデル化する範囲を決める。範囲を決定することによって、システム外から与えられる入力量とシステム内で生成する内部量との区別がはっきりする。

(S2) システムを構成すると考えられる変数をすべて列举し、収集情報をもとにして、各変数間の因果関係図を作成する。

(S3) 因果関係図から、システムに存在するフィードバックループについて定性的な考察を行なう(考察の方法は後に述べる)。

(S4) ループ上の変数をレベル(状態変数, 蓄積量, 微分方程式で記述される), オークジュリアリ(補助変数, レベルと代数式で結ばれる), レイト(非蓄積量, たとえばレベルの変動を記述する微分方程式において, 変化速度の大きさを与える)に分ける。

(S5) レイトの関数形を経験, 観察から決定して, システムを数式で表現する  
(S. D. のために DYNAMO<sup>(1)</sup> という言語が開発されており, これを用いれば計算が容易である。もちろん FORTRAN でもよい)。

(S6) シミュレーションによりシステム構造の認識を深め, モデルの正当性をチェックする。

## 1-3 変数間の因果関係と因果関係ループ解析

S. D. による手続きのステップ(S2), (S3)における変数間の因果関係と因果関係ループについて述べる。

因果関係ループ(causal feedback loop)とは“二つかそれ以上の因果関係を有する変数の任意の内状の鎖<sup>(4)</sup>”であって, たとえば Fig. 4-1 a, b がその例である。

ループ内での一つの変数と次の変数との関係は positive であるか negative



であるかのどちらかである。N. B.

Forrester によれば, " 正の関係とは  
たとえば A と B の場合, A が増加 (減少)  
すれば B が増加 (減少) するような関係  
であり, 負の関係とは, A が増加 (減少)  
すれば B が減少 (増加) するような関係  
である" ということになる。Fig 4-1a

の A と B の関係は正の関係, B と C およ  
び C と A の関係は負の関係である。変数  
間の関係は矢印であらわし, 正の場合は  
+ 記号を, 負の場合は - 記号をつける。  
実は, このような正負の判定ではやや矛盾  
した点がある。すなわち, このような

規則ですべての場合について正負の符号  
を決めることは無理であると思う。たと

えば, 後にでる Fig. 4-2b, 4-3b の場合, Births per year から  
population にでている線は正符号となっているが, 年当りの出生数が減少したと  
しても (負になれば別だが) 人口は減少しない。したがって, 先ほどの規則に一部  
反するわけである。ここでは, 出生という現象自体が人口に対してポジティブな影  
響を持っているということと, 正符号をつけるべきであると考え。一方,  
population から Birth rate にでる線については, Birth rate が正の値  
で, しかも人口に比例するような関係式であらわされるはずであるから, N. B.  
Forrester のいう表現法でよい。

以上を因果関係ループの作り方も含めてまとめると,

- (1) 因果関係ループは, まず, 物 (実体を持っている。後にレベルおよび補助変  
数であらわされる。たとえば人口, 人口密度, 土地面積, 物質の濃度等) と現  
象や行為 (その速度も含めた概念とする。後にレートであらわされる。たと  
えば出生, 死亡, 食料生産, 崩壊反応, 生成反応等) で構成される。現象は, こ

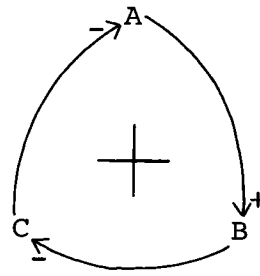


Figure 4.1-a. One example of the causal feedback loop; a positive feedback loop

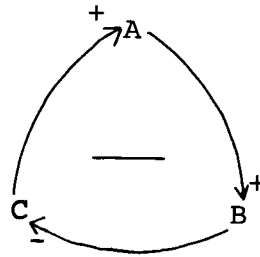
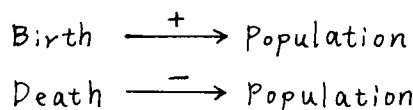


Figure 4.1-b. One example of the causal feedback loop; a negative feedback loop

らにいくつかの要素に分割もできる。たとえば Fig. 4-2b に見るように、  
 “出生”現象は速度 Birth rate と単位時間当りの出生数 Births per year  
 に分けられる。ただし、この分割はあまり本質的ではないと思う。なぜなら、  
 分けても Births per year から population に向かう線の符号の説明は依  
 然として一部矛盾を含むからである。

Fig. 4-2a, Fig. 4-3a は、ここで述べた書き方による因果関係ループ  
 である。ちなみに population, crowding (人口密度) が“物”で、  
 Birth が“現象”である。

- (2) となり合う二つの変数間の関係について、“物”から“現象”に向かう線に  
 ついては“現象”のもたらす速度表現式を考えて、物の増減に伴うその速度の  
 増減の具合で正負の関係を判定する。Forrester らが従来から言っているの  
 と同じやり方である。一方、“現象”から“物”に向かう線については、“現  
 象”の“物”に対する機能（ちなみに、物を減らすように働くのか、あるいは  
 増やすように働くのか）を考えて正負の判定をする。たとえば、人口という  
 “物”にとって、出生、死亡という“現象”はそれぞれ正、負の働きを持つ。



となる。

次に、因果関係ループ (causal feedback loop) のことであるが、因果関係  
 ループにも正ループ、負ループの二種類がある。ループの正、負は、ループを構成  
 する矢印の符号を掛算することによって判定できる。たとえば、Fig. 4-1a の例  
 では  $\oplus \times \ominus \times \ominus$  で正ループとなる。

正・負のループは、それぞれ特有のダイナミックスを示す。

- (L1) 正ループは、その構成要素におこった変化を増幅し、値を発散させよう  
 とする。例をあげると、人口と出生率の関係だけを取り出した単純な人口  
 の因果関係ループは、Fig. 4-2a, b で示される。この正ループは人口  
 をますます増加させ、最後には爆発的な増加に到る。

(L2) 負ループは目的追求的な挙動を示す。すなわち、ループの構成要素の数

値を、ある外的に定められた目標値に向かって収束させてゆくように作用する。たとえば、Fig. 4-3 a, b は、人口が増加すると人口密度が増えて、それが出生率を抑えて人口を抑制するという負ループを示しているわけであるが、人口がどのくらいで安定するかは、出生速度の表現式に人口密度(crowding)がどのような形で入っているかによる。

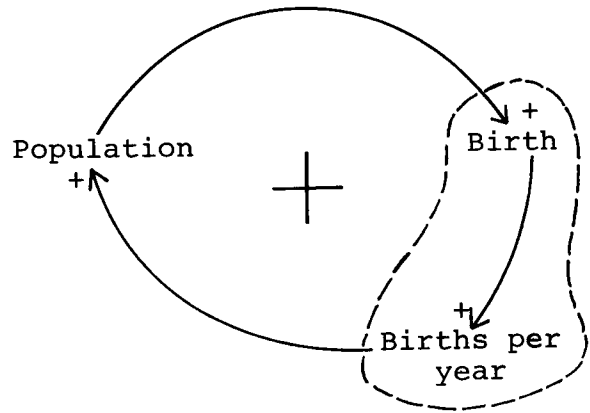


Figure 4.2-b. Positive loop of birth process

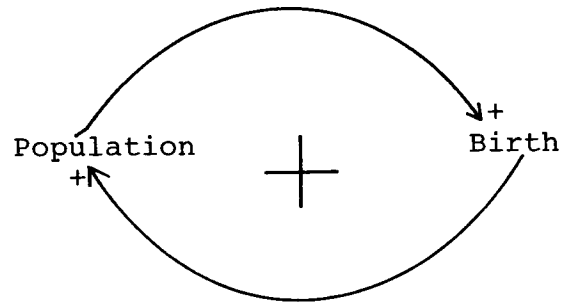


Figure 4.2-a. Positive loop of birth process

正・負ループの定性的な機能は、上の(L1)、(L2)で述べた通りであるが、その詳しいダイナミックス、すなわち動特性は、ループを

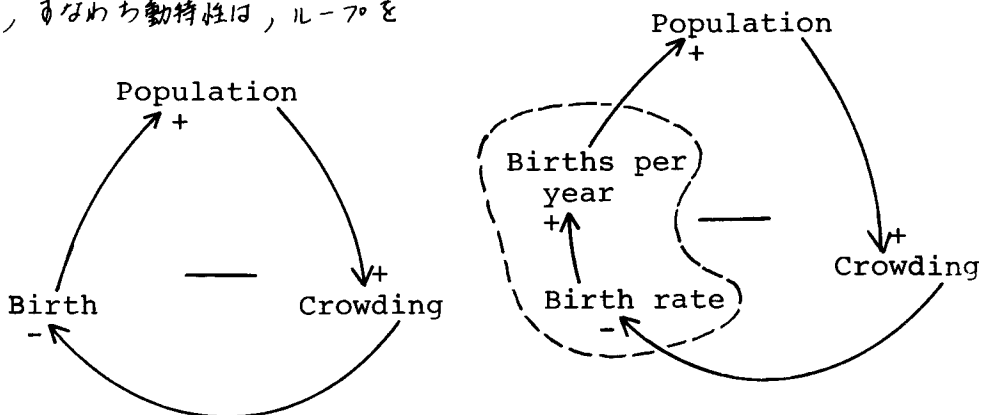


Figure 4.3-a. Negative loop of crowding process in the population problem

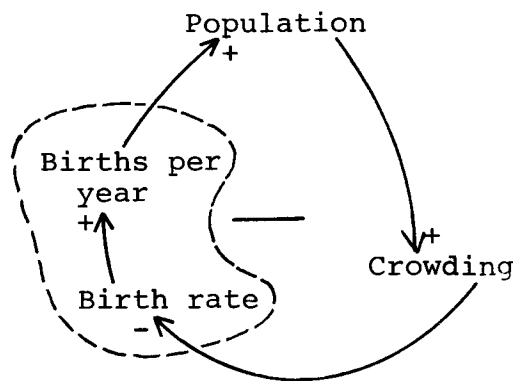


Figure 4.3-b. Negative loop of crowding process in the population problem

構成するレベルの数や“現象”がもたらす変化の速度式の形などで異なる。

#### 1-4 システムダイナミクスにおけるレベル，レート記法

ここでは S.D. の手続き (S4)，(S5) について解説する。(S4) は因果関係ループ上の変数をレベル，補助変数，レートに分ける手続きである。(S4) は (S5) と共に，因果関係ループで表現される変数間の関係を数式化するために要求される手続きである。

ループ上の変数の分類(レベル，レートなど)は，前項で述べたように，“物”についてはレベルが補助変数とし，“現象”については，レベルの変化する速度を規定するものであるから，レートとする。

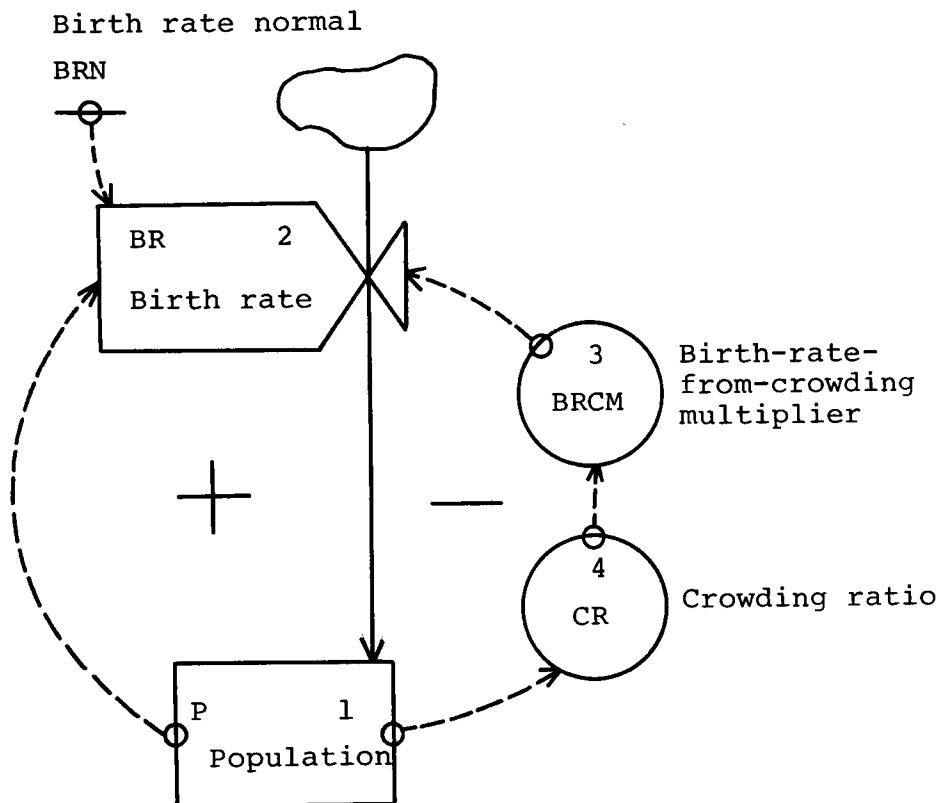


Figure 4.4. S.D. expression of birth and crowding processes in the population problem

Table 4-1. Example of DYNAMO program.

- Birth and crowding processes in the population problem -

---




```




NOTE Population
1  L  P.K = P.J + (DT) (BR.JK)
    N  P = PI
    C  PI = 1.65E9
NOTE Birth rate
2  R  BR.KL = (P.K) (CLIP (BRN, BRN1, SWT1, TIME.K)
    X  (BRCM.K)
    C  BRN = 0.04
    C  BRN1 = 0.04
    C  SWT1 = 1970
NOTE Birth rate from crowding multiplier
3  A  BRCM.K = TABLE (BRCMT, CR.K, 0, 5, 1)
    T  BRCMT = 1.05/1/0.9/0.7/0.6/0.55
4  A  CR.K = (P.K) / (LA * PDN)
    C  LA = 135E6
    C  PDN = 26.5
NOTE
    C  DT = 0.2
    C  LENGTH = 2100
    C  TIME = 1900

```

---

記号的には,

レベル; , 補助変数; , レイト; 

システム外部; , 物の流れ; , 情報の流れ; 

であられる。物の流れはレベル量を直接増減させるが、情報の流れは直接には変化させない。

Fig. 4-4は, Fig. 4-2, 4-3を合わせて, 出生速度に人口密度が関係する  
とした人口問題を, S.D. 記法であらわしたものである。この問題の DYNAMO  
による記法を Table 4-1 に示す。

### 1-5 複雑なシステムの特徴

システムズダイナミックスは複雑な現象の解析, モデル化に有効といわれる。  
Forresterは複雑なシステムを“高次数で多重ループを持ち, それぞれのループ  
は非線形フィードバック構造を持つもの”と規定した。次数とはシステムを記述可  
るレベル方程式の数であり, 4から5次以上で複雑なシステムの仲間に入る。また  
ループの多重性については, 複雑なシステムは3から4以上の相互に関係するル  
ープを持つ。

上のような外見上の特徴を持つ複雑なシステムのダイナミックスは, 次のことか  
ら作り出される。

- (D1) 正・負ループの特性, すなわち正フィードバックループの goal-diver-  
gent な性質, および負フィードバックループの goal-seeking な性質
- (D2) ループ構造の非線形性
- (D3) 多重ループ間の相互作用と支配的なループの移行

たとえば, 正ループが多くの変数に囲まれていて, それらの変数がシ  
ステム内の他のループによってコントロールされているような場合, こ  
の変数が変化するにつれて (D1) の正ループの性質が抑えられて, 発  
散から正ループと負ループの勢力均衡点へと向けられる。さらに, 負ル  
ープが優勢になれば発散を始めた元の点にもどされる。

複雑なシステムの場合, 一般的にいて, その挙動はいくつかの著しい特徴を持  
つものである。J. W. Forresterは経験にもとづいて次のよりにまとめた。<sup>(2)</sup>

- (C1) システムパラメータの変化に対して鈍い。これは非線形関数をとともなり多  
重ループ性による。
- (C2) 予期せぬ (直観による予測がむずかしい) 挙動を示す。
- (C3) 政策の変化に対して抵抗する。

政策はどのような情報源を選ぶか、情報源をどのように用いるか（たとえば、レベルの変化速度を規定するレイトの関数形等に具体的にあらわれる）というシステムの“構造”に関するこゝ、情報がどの程度行動に影響を与えるかというシステムの“パラメータ値”に関するこゝからなる。

したがって、この観察の意味は（C1）と一部重なっていて、パラメータ値を少し変えても、また、レイト関数の形を少し変えても、システムの挙動はあまり変わらないということである。

（C4）いくつかの有力な圧力点を持つ。

有力な圧力点とは、少し変えればシステムの挙動が大きく変わるという構造（C3）で述べた意味での）とパラメータを指す。特に構造の変化が重要である。

この観察は（C1）、（C3）と相反するように見えるが、（C1）、（C3）はシステムのほとんどの部分についての記述であり、（C4）は少数の例外的な部分についてのことである。

このような圧力点がどこに存在するかは自明ではなく、ループ構造に関する考察や trial and error のシミュレーションによって見つける必要がある。

光化学スモッグのモデルにもこのような圧力点があることを、次章で示す。

（C5）外部から加えられた変化を補償するように挙動することが多い。

これは、定常状態にある複雑なシステムは非常に安定であるということと述べていると考えられよう。

光化学スモッグの現象では、むしろ過度的な現象を問題にすることが多いので、（C5）の観察はそれほど意味を持たない。

（C6）外部から入力を変化させたとき、短期的な応答と長期的な応答は、しばしば全く逆の傾向を示す。

（C7）システムをある方向に動かそうとして入力を変えるとき、その目的達成度

はおおむね低い。

これは (C1), (C3) の観察と同様のことを意味する。

## 第2節 反応および反応系のシステムズダイナミックス的な見方

前節では、システムズダイナミックスによるシステムの見方や問題解決の手順を概説した。本節では反応および反応系についてこのような考え方を適用した場合のことで、反応系独自の特徴が S. D. による問題解決の手順に及ぼす影響について述べる。さらに、反応系の解析に都合のよい反応のブロックダイアグラムによる記述を示す。

### 2-1 反応のシステムズダイナミックス的な見方

システムズダイナミックス的な見方というのを、現象のなかにあるループ構造を認識することと考えれば、化学反応についてまさにそのような見方が可能である。

いま、単純な一次反応の例として、放射性物質の崩壊反応を考える。これの因果関係を考える。前節 (1-3) で述べたことをもとにして、システムを“物” (レベル) と、物を変化させる“現象” (レート) に分けて考えると、“物”は放射性物質質量あるいは濃度であり、“現象”は崩壊 (反応) ということになる。反応を (R1) であらわせば崩壊速度は  $k_1(A)$  であらわせるので、(A) が多くなれば崩壊速度も大きくなる (ただし、 $k_1$  は正)。



また、崩壊という現象は (A) を減らすように働く。したがって、この反応の因果関係ループは Fig. 4-5a となる。さらに、“崩壊反応”を反応速度と単位時間当たりの崩壊量に分けると Fig. 4-5b となる。

次に、二次反応 (R2) の例を考える。反応物質 A と B が反応して C を生じる。





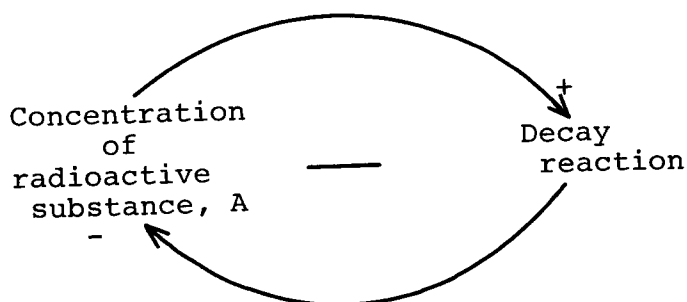


Figure 4.5-a. Causal feedback loop of 1st order reaction (radioactive decay reaction)

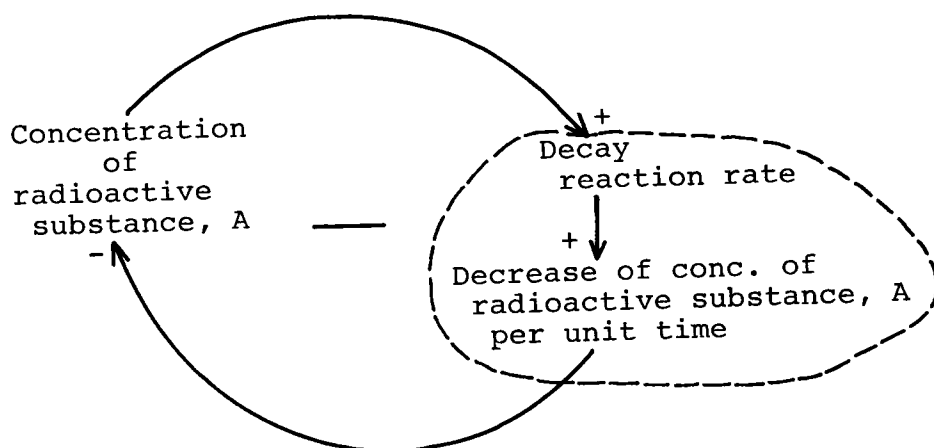


Figure 4.5-b. Causal feedback loop of 1st order reaction (radioactive decay reaction)

二次反応も一次反応の例とはほぼ同様と考えられる。すなわち、因果関係図で“物（レベル）は物質A, B, Cの濃度であり、レベルの変化をおこさせる“現象”（レイト）は反応（R2）である。反応（R2）の速度式は  $k_2(A)(B)$  であらわせることから、(A), (B)の増加（減少）は反応速度の増加（減少）をもたらす。さらに、反応（R2）は、物質A, Bにとっては崩壊反応であり、負の効果を持つ。逆に、物質Cにとっては生成反応であり、Cを増やす方向に機能する。したがってこの反応の因果関係ループはFig. 4-6aであらわせる。“反応”を反応速度と単位時間あたりの(A), (B)の減少量に分けると、Fig. 4-6bとなる。<sup>(6)</sup>

これらの一次反応、二次反応をレベル、レイトのS. D. 記号で書けば、Fig. 4-7

Fig. 4-8 とは

る。

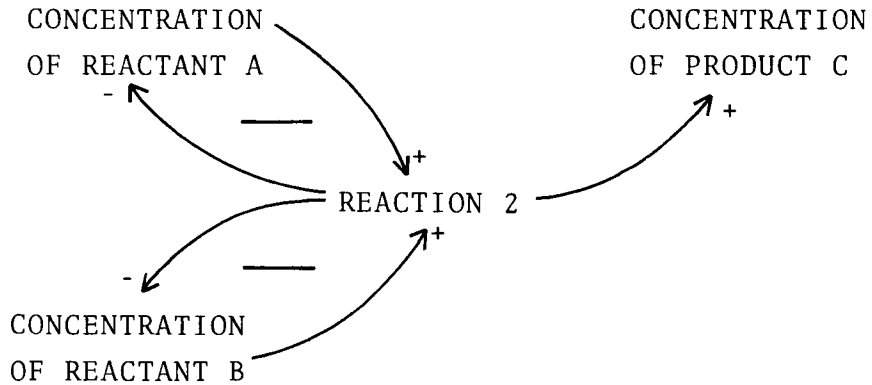


Figure 4.6-a. Causal feedback loop of 2nd order reaction,  $A + B \rightarrow \alpha C$

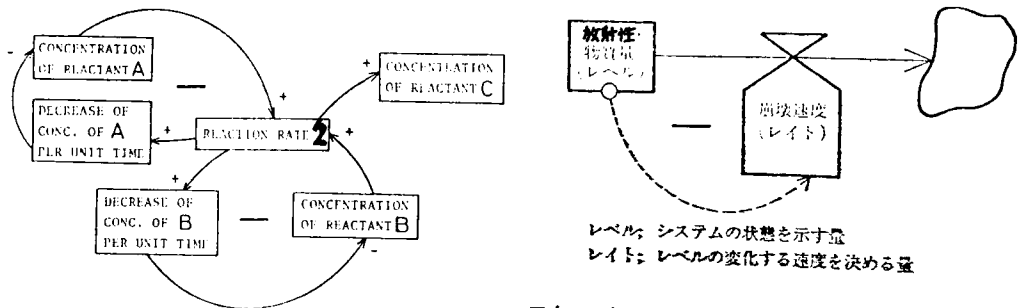


Fig.4-6b. Causal feedback loop of 2nd order reaction.

Fig.4-7. Expression of the 1st order reaction,  $A \rightarrow B$ , with Systems Dynamics symbol.

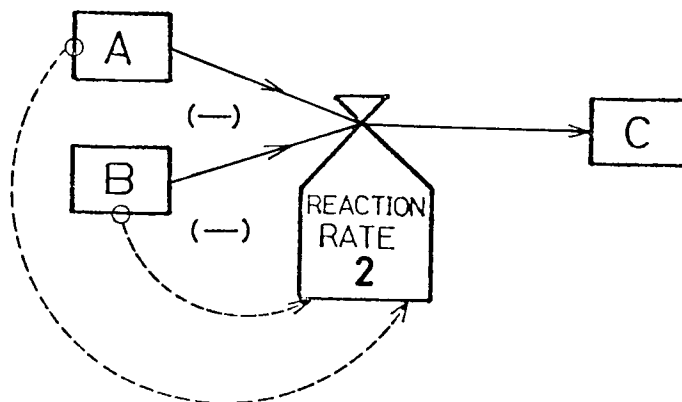


Fig.4-8. Expression of the 2nd order reaction,  $A+B \rightarrow \alpha C$ , with Systems Dynamics symbol.

## 2-2 反応システムの独自性

社会システム等に見られるように、レベルとある変数に何を選ぶかということにさえ任意性を持っているような未知のシステムと異なり、反応システムはある意味でかなり確定したシステムである。反応システムの特徴として次のものがあげられる。

(FR1) レベルとなるものは決まっていて、普通、物質の濃度である。レートは反応速度になる。

(FR2) レートの関数形は、反応が素反応である限り確定している。

(FR3) 反応系にどのような素反応が関与しているかは、化学的な知識から、かなり列挙することができる。

このような反応システムの特徴を考えて、反応システムに対するシステムズダイナミックス手法の寄与し得ることは次のようなことであろう。

(CSR1) 反応システムのダイナミックスに関する情報が得られたら(実験等で)、それをもとに、ある注目する物質を含むループ構造を考察する。たとえば増加後減少するような物質があれば、正ループと負ループの存在が予測できる。

(CSR2) 反応システムにある反応をつけ加えたり、あるいはシステムから削除したりしたときの効果を、その反応の関係するループの添加、削除から考察する。

(CSR3) 反応システムが望みの挙動を示さないときはどのような反応を入れればよいかを、ループ構造の面から考察する。

(CSR4) 化学的にはラフであっても、注目しているレベルのダイナミックスをうまく構成できる、できるだけ簡単なループ構造を考えてモデルのコンパクト化をはかる。

(CSR5) (CSR4)とよく似た目的として、複雑なシステムの挙動に関する性質(C4)から、“有力な圧力点”(重要な構造)を発見してシステムモデルの簡素化をはかる。

### 2-3 反応のブロックダイアグラム表現<sup>(6),(7)</sup>

前項で述べたように、反応システムには (FR1), (FR2) のような特性があって、レベルとして選ばれるものおよびレイトの関数が決まっている。すなわち、数式化の方法が決まっているのでシステムダイナミックスにおける S. D. 記法が必要でなく、システムに存在するループの発見が容易である反応の記述法が望ましい。Fig. 4-5, Fig. 4-6 の因果関係ループ (causal loop) が上の目的に合う。すなわち、矢印をたどって閉ループを発見し、矢印に与えられた正・負符号の掛算の結果でループの正、負を判定できるからである。特に Fig. 4-5a, Fig. 4-6 a の記法で“物”にあたる濃度を  $\square$  で囲み、“現象”にあたる反応速度という言葉で代表させて  $\bigcirc$  で囲んだものであらわすと Fig. 4-9 が得られる。

### 2-4 反応系のループ解析、ループの強さ

具体的に反応系にできる閉ループの性質を考察する。ここで、次の反応系を考える。

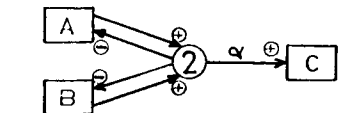
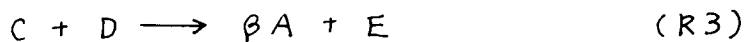


Fig.4-9. Block-diagram expression of the reaction,  $A+B \rightarrow \alpha C$ .

これを前項で述べた方法によってブロックダイアグラムで表現すると Fig.4-10 となる。ただし、②、③は反応 (R2), (R3) の反応速度 (すでに述べたように反応という機能そのものを含む) をあらわす。

このシステムに存在するループ構造は一つの正ループと四つの負ループである。正ループは  $A \rightarrow 2 \rightarrow C \rightarrow 3 \rightarrow A$  と結びもので、ループを構成するレベル A, C の値を発散させるよ

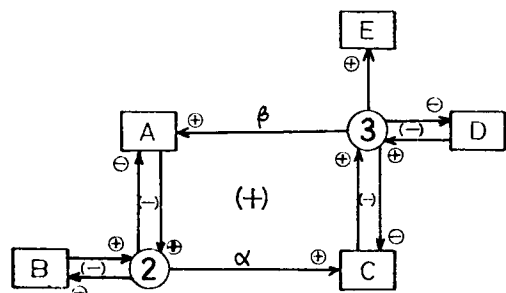


Fig.4-10. Block diagram expression of the reactions system,  $A+B \rightarrow \alpha C$ ,  $C+D \rightarrow \beta A+E$ .

うに作用する。 $A \rightarrow 2 \rightarrow A$ ,  $B \rightarrow 2 \rightarrow B$ ,  $C \rightarrow 3 \rightarrow C$ ,  $D \rightarrow 3 \rightarrow D$ の負のループは、それぞれ目標値0に向かってA, B, C, Dの値をコントロールするように作用する。このループの考察から次のことがいえる。

- (i) レベルB, Dには負ループのみが作用しているので減少するが、②を通して正ループや $A \rightarrow 2 \rightarrow A$ ,  $C \rightarrow 3 \rightarrow C$ の負ループの影響を受け、B, Dの減少する目標値を変える。
- (ii) レベルA, Cには正ループと $A \rightarrow 2 \rightarrow A$ ,  $C \rightarrow 3 \rightarrow C$ という負ループが直接作用しており、A, Cのダイナミクスは二種のループの強弱で決まる。
- (iii) 重要な構造は正ループ構造である。

これら(R2), (R3)のような簡単なシステムでは、ループ構造を考えずとも二つの反応式を見ているだけでその挙動を推定できるが、多数の反応から成る複雑なシステムでは、ループの性質を考えることが挙動の推定に有効である。

(R2), (R3)の反応システムに対して、ループの強さの影響を調べる目的でいくつかのシミュレーションを行なった。計算の諸条件を明確にしておく。

(i) 計算式

$$\frac{d(A)}{dt} = -k_2(A)(B) + \beta k_3(C)(D) \quad (4-1)$$

$$\frac{d(B)}{dt} = -k_2(A)(B) \quad (4-2)$$

$$\frac{d(C)}{dt} = \alpha k_2(A)(B) - k_3(C)(D) \quad (4-3)$$

$$\frac{d(D)}{dt} = -k_3(C)(D) \quad (4-4)$$

(ii) 反応速度定数

$$k_1 = 0.05 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}, \quad k_2 = 0.1 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

(iii) 初期濃度

$$(A)_i = 1.0 \text{ ppm}, \quad (B)_i = 1.0 \text{ ppm}$$

$$(C)_i = 0.0 \text{ ppm}, \quad (D)_i = 0.5 \text{ ppm}$$

(C)<sub>i</sub> = 0.0 ppm であるから、最初は、 $A \rightarrow Z \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$  の正ループの強さは 0 である。

以上の条件のもとで  $\alpha$ ,  $\beta$  を変えることによって、正ループの強弱が反応系のダイナミクスに及ぼす影響を調べる。次の五種の数値計算を行なった。

Simulation 1 ;  $\alpha = 1, \beta = 1$

2 ;  $\alpha = 2, \beta = 1$

3 ;  $\alpha = 4, \beta = 1$

4 ;  $\alpha = 1, \beta = 2$

5 ;  $\alpha = 1, \beta = 4$

Fig. 4-11 に、パラメータ  $\beta$  によって正ループの強さを加減したとき (Sim. 1 ~ Sim. 3) の A, C, D の濃度変化を示す。B については Sim. 1 のときの時間変化のみを示す。

(A) は、最初 (C)<sub>i</sub> = 0 としたので正ループの働きが弱く、 $A \rightarrow Z \rightarrow A$  の負のループのみの作用で減少する。後に正ループの強さに応じて ( $\beta$  の値が大きいはほど強い) A は増加し、負ループとバランスする値まで増加して一定となる。

(C) についても同様に、正ループの強さに応じて、強いほど大きな値でバランスする。

$\beta$  によって正ループ ( $A \rightarrow Z \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ) の強弱を支配できるが、C に対する影響は A に対するものほど大きくない。同様のことが Fig. 4-12 におけるパラメータ  $\alpha$  の C および A に対する影響に対しても言え (パラメータ  $\beta$  の場合とちよほど逆の意味で)、このことは「ループの強弱を変えるために、あるパラメータ値を変えてもその影響はループ上のレベルに対して同じ強さで及ぼさない (たとえばパラメータ変動が、あるレベル量を 2 倍にしても他のレベル量は 2 倍にならないなど)、ループの向きに沿って最も近くのレベルが一番強く影響され、遠くなるほど

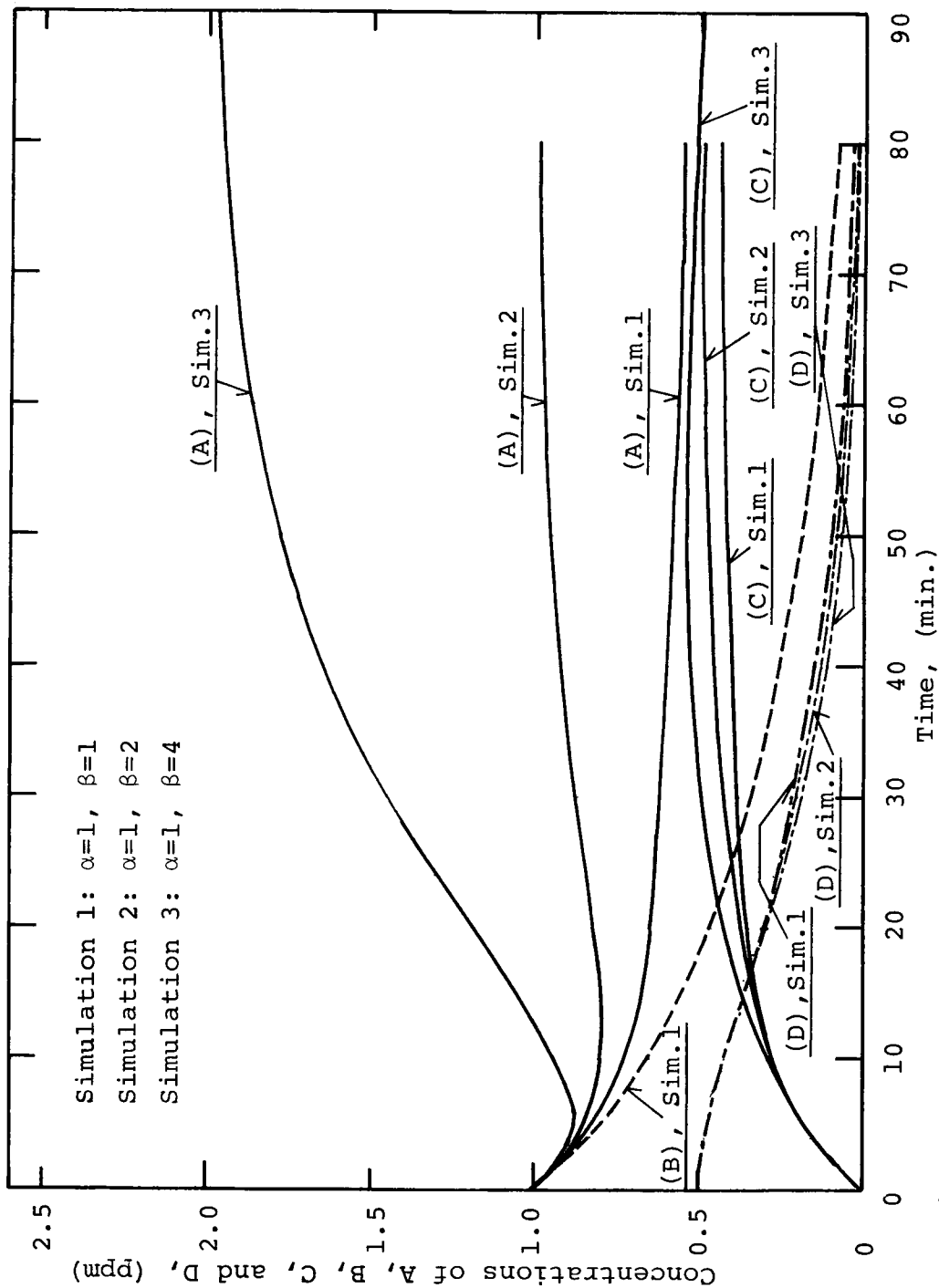


Figure 4.11 Effects of positive loop through parameter  $\beta$  for dynamics of reactions system,  $A+B \rightarrow \alpha C$  and  $C+D \rightarrow \beta A+E$

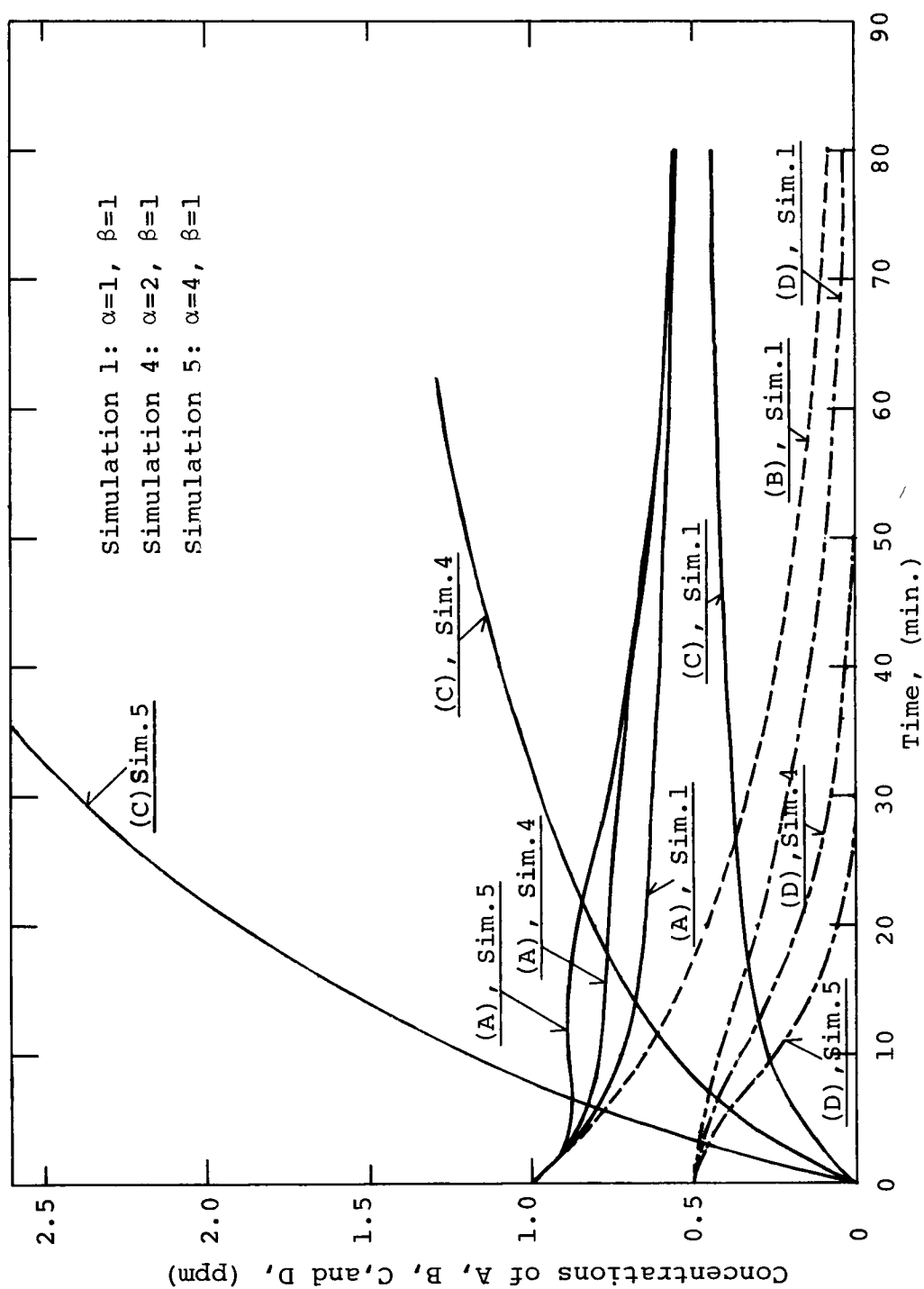


Figure 4.12 Effects of positive loop through parameter  $\alpha$  for dynamics of reactions system,  $A+B \rightarrow \alpha C$  and  $C+D \rightarrow \beta A+E$



弱くなる”ことを示す。

閉じた化学反応系（システム外部から反応物質の供給がない）は、普通、どこまでも発散するということはなく、どこかで負ループが働き、安定する。一つの反応の構造をとってみればわかるように、反応系を構成する要素（反応）は必ず濃度と反応（速度）で負ループを作っている。

#### 第4章 参考文献

- (1) Forrester, J. W. (1968): Principles of systems. Wright-Allen press.
- (2) Forrester, J. W. (1969): Urban dynamics. MIT Press.
- (3) Forrester, J. W. (1971): World dynamics. Wright-Allen Press.
- (4) Forrester, N. B. (1973): The life cycle of economic development.  
wright - Allen Press.
- (5) Meadows, D. L. and D. H. Meadows, eds. (1973): Toward global  
equilibrium: Collected papers. Wright-Allen Press.
- (6) 北田敏広, 平岡正勝 (1977): コンパクト化された光化学反応モデル(I), -HC-  
NO<sub>x</sub>-Air系, モデル構造の解析—, 大気汚染研究, 12, 163.
- (7) 平岡正勝, 北田敏広 (1975): 大気汚染 — 現象の解析とモデル化 — 辺藤次郎  
編, 155, コロナ社.

## 第5章 光化学スモッグ反応系のモデル化

### 第1節 概説

$\text{NO}_x$  - HC - air 系の反応システムには多数の反応が含まれている。たとえば、 $\Sigma$  -  $\Sigma$ でまとめた  $\text{NO}_x$  - air 系に関する反応だけでも20個をかきえる。また、他に HC と  $\text{O}_3$  および OH との反応スキームに含まれる反応として、生成物のアルデヒドの反応も考慮すれば、HC として特定のタイプだけを指定しても50~60個は数えあげられる(第2章参照)。

さて、このような反応系をモデル化する問題は、モデルをどのような目的で使用するかということと密接にかかわっている。たとえば、濃度の時間変化を予測したい物質は何か、中間物質とみられる遊離基の濃度変化とも知りたいのか、あるいは現実にフィールドでも測定されている  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、HC などだけの濃度変化を知りたいのか、あるいはもっと簡単に注意報や警報の対象となっている  $\text{O}_3$  濃度さえ予測できれば良いのかなどである。

それぞれの目的に応じてモデル化の程度が異なる。すなわち、個々の遊離基の濃度変化も知りたい場合には、それぞれの遊離基をも区別できるような詳しくを持った反応式を考えなければならぬ(第1タイプのモデルと名づける)、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、HC の濃度を予測できればよい場合には、同種の機能を持った遊離基は同じ化学種として扱うという方法も可能である(第2タイプのモデルと名づける)。さらに、 $\text{O}_3$  濃度のみを簡便に知りたい場合には遊離基濃度などは表面に出さず、予測式に  $\text{NO}_x$ 、HC のみを含めるようなモデル化も考えられる(第3タイプのモデルと名づける)。たとえば、反応機構はブラックボックスと考えて、初期の炭化水素、 $\text{NO}_x$  の濃度、光量、温度などと  $\text{O}_3$  のピーク時間およびピーク濃度とを関係づける実験式モデルなどである。

本章では、最もコンパクト化された第2タイプのモデル化を目的とする。すなわち、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、HC 濃度の dynamics を表現できる最も簡単な反応モデルの構成を目指す。このタイプのモデルとしては、T. A. Hecht<sup>(1),(2)</sup>、A. Q. Eschenroeder<sup>(3)</sup>、J. A. Kerr<sup>(4)</sup>、秋元<sup>(5)</sup>、池田<sup>(6)</sup>らによるものがある。これらのモデル化の原理は

すべて等しく第1タイプのモデルからの化学的考察にもとづく誘導という形をとっている。化学的考察とは、反応速度定数の大きさなどを比較して、重要と思われるものを残してゆくこと、あるいは、いくつかの反応式をまとめて一つのものとして簡約化することなどを指している。Hecht らの第2論文は、その考察の方法論から考えて、この方向での光化学スモッグモデル構成法として典型的なものと思われる。

ここでは  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HC}$  などの濃度変化パターンを生み出すために必要とされる“反応モデルの構造”という概念を導入して、最もコンパクト化された第2タイプのモデル化を考える。出発材料として、上の T. A. Hecht らによるモデルと A. Q. Eschenroeder らによるもの、および秋元らによるものを取り上げる。“反応モデルの構造”を明らかにするために、第4章で述べた反応をブロックダイアグラムで表わす方法を用いる。そして、光化学スモッグの濃度パターンを生みだすのに重要な二つの構造があることを示す。

さらに、二つの基本的な構造をそなえたモデルなら、それに含まれるパラメータ値の推定によって実験データを説明し得ることを示す。また、反応モデルの計算によく用いられる遊離基に対する定常状態法について、それぞれが適用された場合とそうでない場合の結果を比較する。

## 第2節 光化学スモッグモデルのグラフ表現、ループ解析

### 2-1 モデルのグラフによる記述

第4章の1-5から、複雑なシステムの挙動はパラメータ値よりも構造に大きく依存していること、また、その構造にはそこを変えれば挙動が大きく変えるというような重要な点のあることが予想できる。光化学反応システムにも上に述べたような特徴があり、以下にそのことを明らかにしてゆく。

まず、既存のいくつかのモデルについて前節で述べたループ解析を行ない、光化学反応モデルに要求される基本構造をさぐる。基本構造を知ることによって、著しいコンパクト化がなされる。材料に使ったモデルは Hecht ら<sup>(1)</sup>, Eschenroeder ら<sup>(3)</sup>, 秋元ら<sup>(5)</sup>の簡単化モデルに、本節で考えるアルデヒドに関する反応をいくつか加えた

モデル (K. H. と名づける) である。Table 5-1 に四つのモデルに含まれる全反応をあげる。これらの反応群をいくつかの部分に分けてモデル間の関係を示したものが Table 5-2 である。たとえば, Hecht モデルは Table 5-2 より, Table 5-1 中の  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_7$  がかかっている部分と, すべてのモデルに共通する部分から作られている。

Table 5-1. Reactions included in the four models.

1 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.2	$\text{min}^{-1}$
2 $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$1.51 \times 10^{-5} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$	
3 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.87 \times 10 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$	
4 $(\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2) \times S_2$	0.1	"
5 $(\text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 (2\text{HNO}_3)) \times S_2$	$6.8 \times 10^3$	"
6 $\text{HC} + \text{O} \rightarrow \text{A} \cdot \text{X}_2(\text{RO}_2) + (\text{A} \cdot \text{X}_1(\text{OH}) + \text{F} \cdot \text{RCHO}) \times S_4$	$7.50 \times 10^3$	"
7 $\text{HC} + \text{O}_3 \rightarrow \text{A} \cdot \text{X}_2(\text{RO}_2) + (\text{A} \cdot \text{X}_1(\text{OH})) \times S_4 + \text{F} \cdot \text{CHO}$	$0.15 \times 10^{-1}$	"
8 $\text{HC} + \text{X}_1(\text{OH}) \rightarrow \text{C} \cdot \text{X}_2(\text{RO}_2)$	$6.0 \times 10^4$	"
9 $(\text{RCHO} + \text{O} \rightarrow \text{B} \cdot \text{X}_2(\text{RO}_2) + \text{B} \cdot \text{X}_1(\text{OH})) \times S_1$	$5.0 \times 10^2$	"
10 $(\text{RCHO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{B} \cdot \text{X}_2(\text{RO}_2) + \text{B} \cdot \text{X}_1(\text{OH})) \times S_1$	$0.15 \times 10^{-1}$	"
11 $(\text{RCHO} + \text{X}_1(\text{OH}) \rightarrow \text{G} \cdot \text{X}_2(\text{RO}_2)) \times S_1$	$2.2 \times 10^4$	"
12 $\text{X}_2(\text{RO}_2) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	5,50	"
13 $\text{X}_2(\text{RO}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + (\text{D} \cdot \text{X}_1(\text{OH})) \times S_7 + (\text{D1} \cdot \text{X}_2'(\text{HO}_2)) \times S_5 + \text{E} \cdot \text{RCHO}$	$5.0 \times 10^2$	"
20 $(\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{X}_1(\text{OH})) \times S_3$	$0.5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$	
21 $(\text{NO}_2 + \text{NO} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{HNO}_2) \times S_3$	$0.25 \times 10^{-2} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$	
30 $(\text{X}_2'(\text{HO}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{X}_1(\text{OH})) \times S_5$	$3.0 \times 10^2$	"
31 $(\text{X}_1(\text{OH}) + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2) \times S_6$	$3.0 \times 10^3$	"
32 $(\text{X}_1(\text{OH}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3) \times S_6$	$5.0 \times 10^3$	"
33 $(\text{X}_2'(\text{HO}_2) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2) \times S_5$	3.0	"

ここで, 光化学反応の現象から, 必要とされるであろうループ構造を考える。まず, 光化学反応の最も大きな特徴は  $\text{NO}_x$  の挙動にある。ちなみに,  $\text{NO}$  が急激に  $\text{NO}_2$  に酸化された後,  $\text{NO}_2$  が減少して行くという現象である。ループ

Table 5-2. Relation of the four models.

	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	COMMON PART
Hecht	0	1	1	0	0	0	1	1
Eschenroeder	0	0	1	0	0	1	1	1
Akimoto	0	0	0	1	1	1	0	1
K. H.	1	1	0	1	0	0	1	1

解析の面から見て, モデルがこのような挙動を示すためには, モデル中に  $\text{NO}_2$  をループの要素とする強い正ループと負ループがなければならぬことがわかる。正ループによって  $\text{NO}_2$  の急激な増加がおこる。また, 負ループによって  $\text{NO}_2$  の増加から減少への変化が起こされると考える。モデルがこの二種類のループを持っておれば, 一応, 光化学反応のパターンを描く可能性があると予想される。

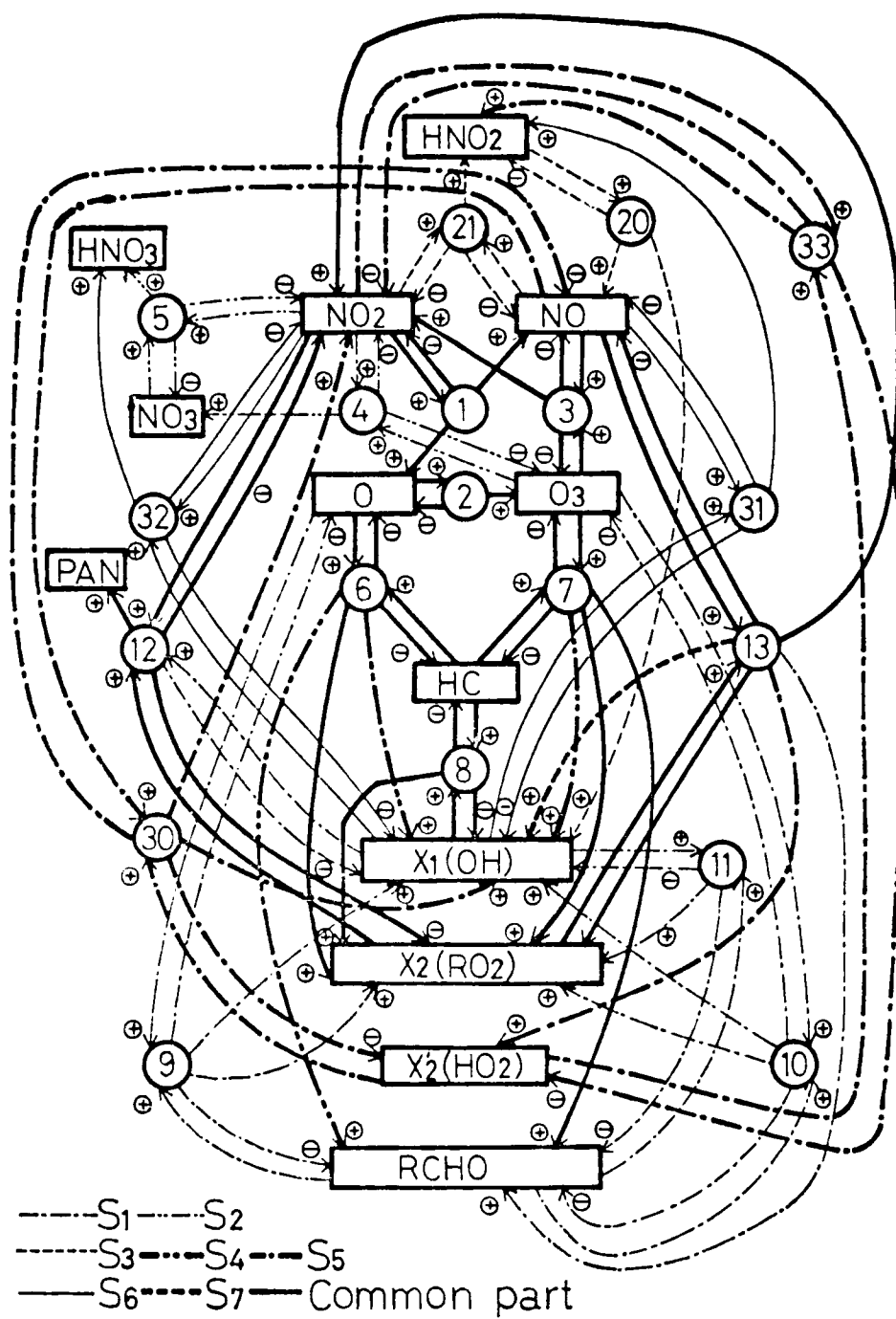


Fig.5-1. Block diagram expression of the four models.

Fig. 5-1 に第4章で述べたブロックダイアグラムを用いて四つのモデルをグラフ化したものを示す。

## 5-2 ループ解析とモデルシミュレーション

### 5-2-1 モデルの基本部分の解析

Fig. 5-1 で、太い実線で示した部分が四つのモデルの共通部分にあたる。この部分はすべてのモデルに共通に見られるものであって、モデル個々の特徴がある部分ではない。この共通部分には、先に述べたような二つの閉ループが見られる。一つは  $\text{NO}_2 \rightarrow 1 \rightarrow 0 \rightarrow 6 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow 13 \rightarrow \text{NO}_2$  と結び正ループであり、もう一つは  $\text{NO}_2 \rightarrow 1 \rightarrow 0 \rightarrow 6 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow 12 \rightarrow \text{NO}_2$  と結び負ループである。ループから見れば必要な二つのループを備えているので、この共通部分のみのモデルでシミュレートすると Fig. 5-2 のようになる。図からわかるように、結果は負ループが最初から優勢で、モデルは必要なパターンを生み出さない。

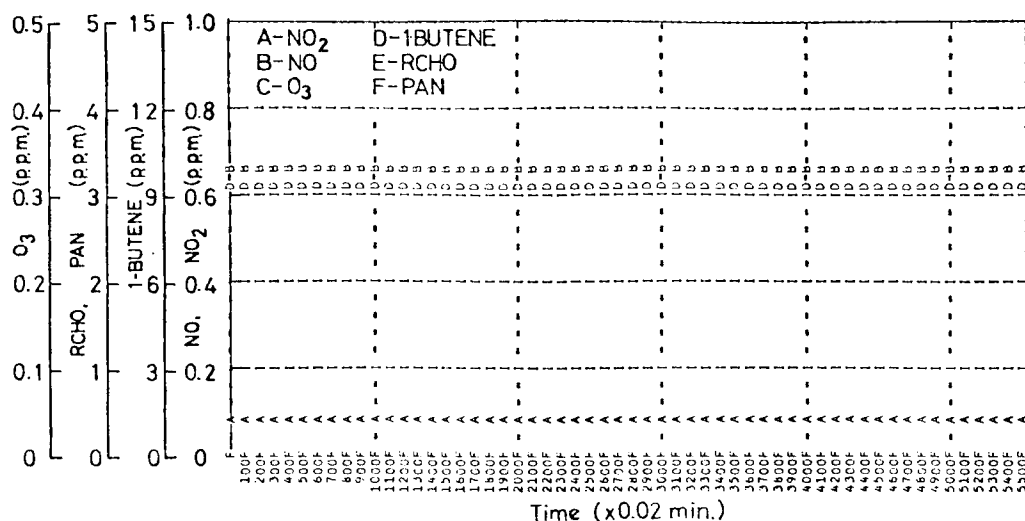


Fig. 5-2. Results by the common part model.

第4章で述べた“ループの強さ”は、たとえば、ループを一巡してきたときの変化の増幅率の大小と考えることができる。すなわち、負ループが強いというのは、大きな外乱が加わってもループを一巡してきた時にその変化を吸収してしまっていることを意味するし、正ループが強いというのは、微小な外乱が加わってもループを一巡すればそれが大きく増幅されていることを意味するわけである。第4章でも

一節示したように、ループを構成している反応速度の速度定数値や反応の量論係数にあたるパラメーターを大きくすればループは強くなる。また、ループを多重化することによっても可能である。すなわち、ある正ループを強くしようと思えば、そのループの内側にさらに正ループを作るように因果関係を作ればよい（具体的には新しい反応式をシステムに加えることなどによって実現する）。

さて、共通部分だけでは  $\text{NO}_2$  の正ループが弱いということで、ここで考察する四つのモデルは、すべて適当な反応を入れることによって  $\text{NO}_2$  を含む正ループを強化し、 $\text{NO}_2$  がヒークを持つ変化パターンを得ている。第4章の1-5で述べたように、複雑なシステムの挙動の特徴として、システム構造の中で少し変えればシステムの挙動が大きく変わるような重要な部分があるということがあげられるが、光化学システムでは  $\text{NO}_2$  を通る正ループの強化法というのがその重要な部分構造にあたることになった。以下に個々のモデルについて検討してみる。

## 2-2-2 Hecht<sup>(1)</sup>, Eschenroeder<sup>(3)</sup>モデル

HechtとEschenroederのモデルは、 $\text{NO}_2$  を含む正ループの強化法が同じであるので、両モデルによって生み出される濃度変化パターンはほとんど等しい。両モデルにおいては、正ループは  $S_T$  によって強められている。その様子は Fig. 5-3 に示される。 $S_T$  の部分を考慮することは Fig. 5-3 において二重線の矢印を入れることに相当する。図中、外側のループが前項で述べた共通部分の正ループであり、二重線矢印が入ることによって内側にも正ループができて、これが共通部分の正ループを強化している。

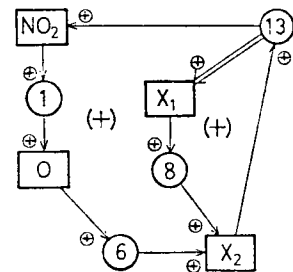


Fig.5-3. Simplified illustration of the strengthening method of the positive loop in Hecht's model and Eschenroeder's model.

Fig. 5-4, 5-5, 5-6 にそれぞれ Hecht モデル, Eschenroeder モデル,  $S_T$  モデル（共通部分と  $S_T$  よりなるモデルをこう名づける）によるシミュレーションの結果を示



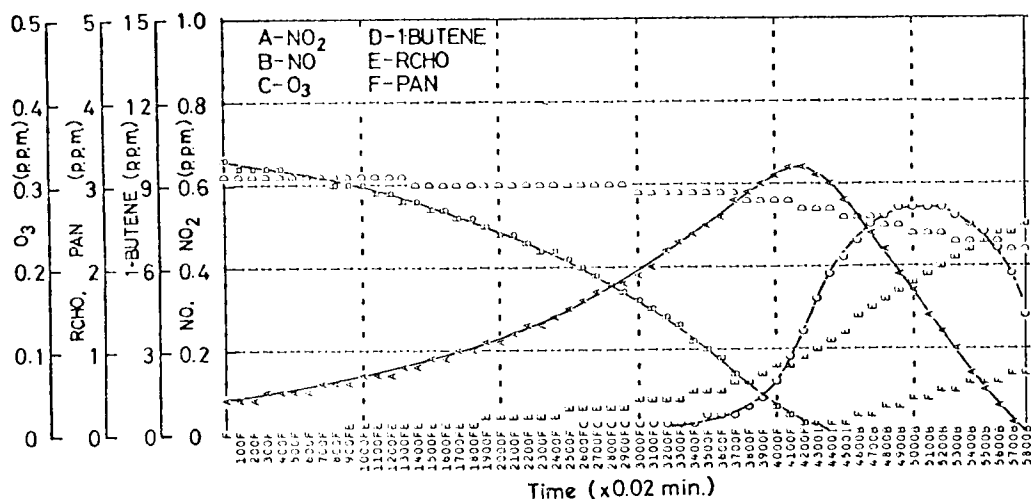


Fig.5-4. Results by the Hecht's model.

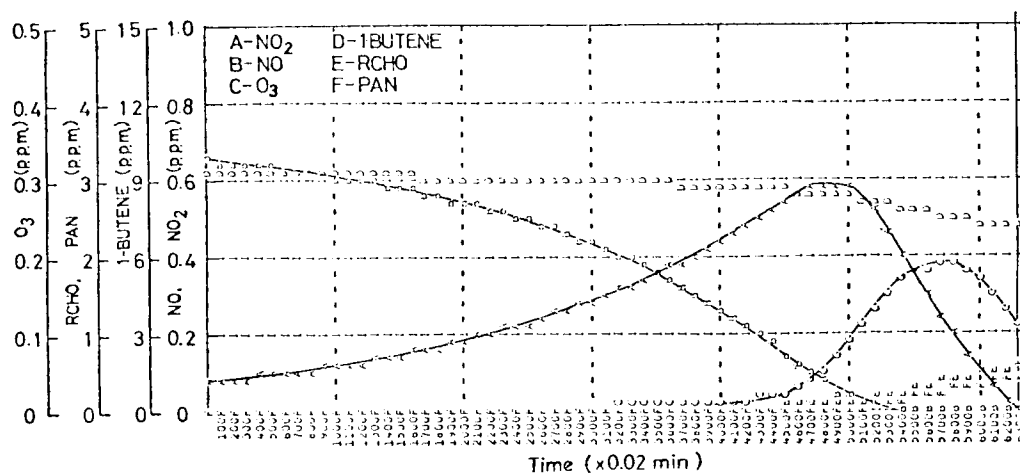


Fig.5-5. Results by the Eschenroeder's model.

る。この結果から、Hecht と Eschenroeder のモデルにとっては Fig. 5-3 における二重矢印線が決定的であり、共通部分にこれを加えたモデルによって、二つのモデルとほとんど同じ挙動を示す ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HC}$ ,  $\text{O}_3$  について) モデルを構成できることがわかる。

なお、Fig. 5-3 の構造の重要性は、共通部分の正ループを強化するという観点から何回かのトライアルアンドエラーのシミュレーションによって発見されたものである。

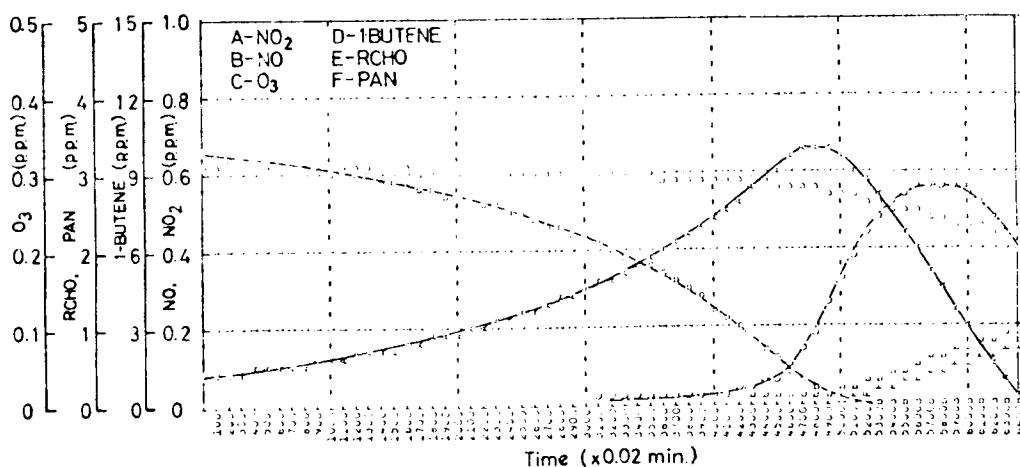


Fig.5-6. Results by the  $S_7$  model.

### 2-2-3 <sup>(5)</sup> 状態モデル

状態らのモデルの正ループ強化法は、 $S_5$  中の反応 30 によって行われている。この状態は Fig. 5-7 によって示される。同様の構造を Hecht らの第 2 論文も採用している。Fig. 5-7 の二重矢印線によって新しい正ループを構成し、外側の  $NO_2$  を通る正ループを強化している。Fig. 5-8, 5-9 にそれぞれ状態モデル、 $S_5$  モデル（共通部分と  $S_5$  中の反応 30 によるモデルをこの名づける）によるシミュ

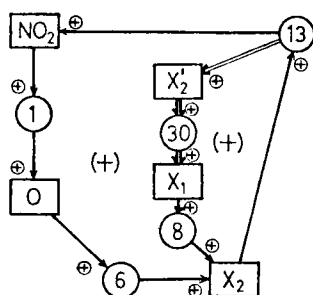


Fig.5-7. Simplified illustration of the strengthening method of the positive loop in the Akimoto's model.

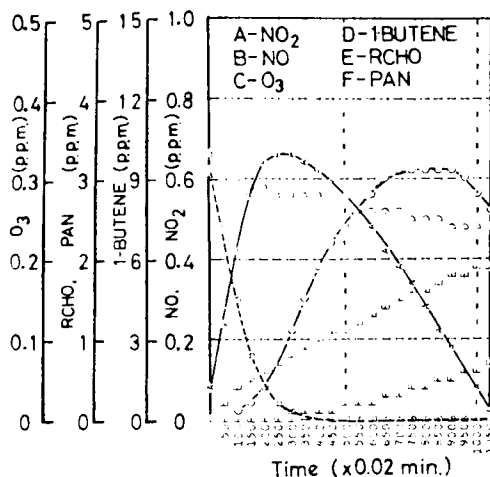


Fig.5-8. Results by the Akimoto's model.

レーション結果を示す。2-2-2と同じく、この結果から、秋元らのモデル(Hechtらの第2論文のモデルにとっても多分同じであると考えらるが)によってFig. 5-7の二重矢印構造が決定的であり、共通部分にこれを加えたモデルによってこのモデルが代替できることがわかる。

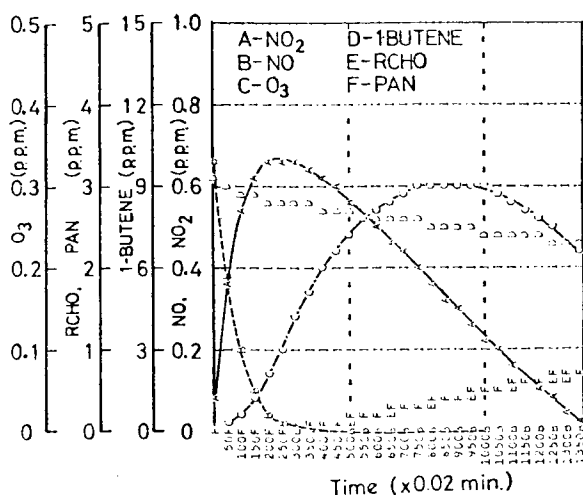


Fig.5-9. Results by the  $S_5$  model.

#### 2-2-4 KHモデル

KHモデルにおける $\text{NO}_2$ を含む正ループのまたる強化法はHecht, Eschenroederモデルと同じく $S_7$ によっている。また、第2の強化法は $S_4$ の中の反応速度6から濃度 $X_1$ に向かう正符号の線によっている。二つの方法のうち、より決定的であるのは $S_7$ の方である。Fig. 5-10, 5-11にそれぞれKHモデル, KHモデルから $S_4$ を除いたモデルによる結果を示す。Fig. 5-11はFig. 5-4, 5-6とほ

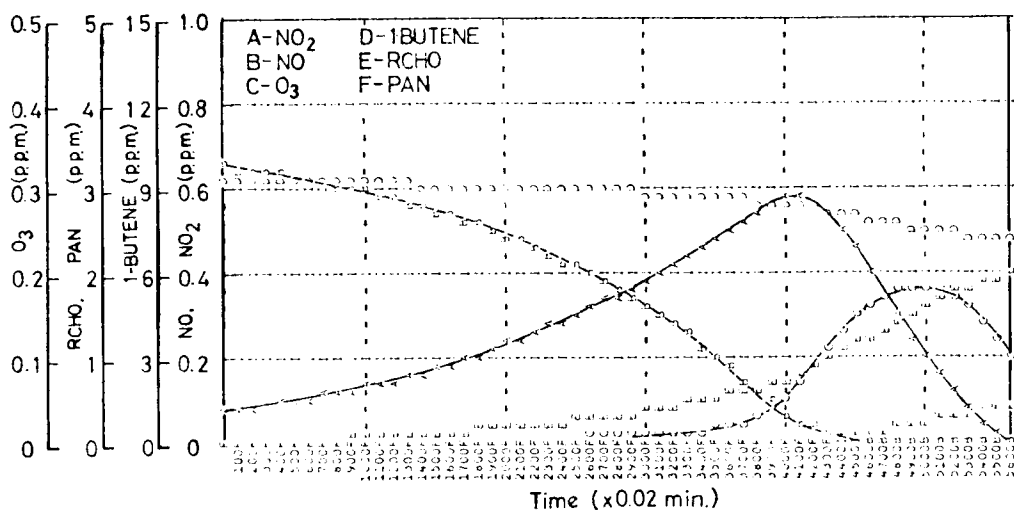


Fig.5-11. Results by the model consisting of  $S_1, S_2, S_7$  and common part.

んど等しく,  $S_4$  による効果は Fig. 5-10 と Fig. 5-11 の差としてでている。ただし, KH モデルから  $S_4$  を除けば, 適当な濃度パターンを描かない。

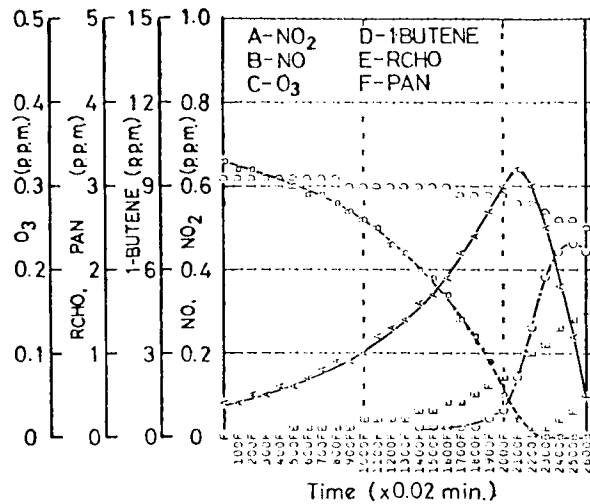


Fig.5-10. Results by K.H. model.

## 2-2-5 重要な負ループ

これまで光化学反応の正ループについての議論をしてきたので, ここで負ループについて考察する。反応  $X_2 + NO_2 \rightarrow X + NO_2$  は, 化学的には PAN タイプの化合物を生成する反応として重要であるが, システム的には負ループを構成するものとして意味を持つ。Fig. 5-12 が反応12の負ループとしての機能を持っている様子を示す。この反応の速度定数は負ループの強さを変える重要な要素である。たとえば, KH モデルでこの値を0とした結果を Fig. 5-13

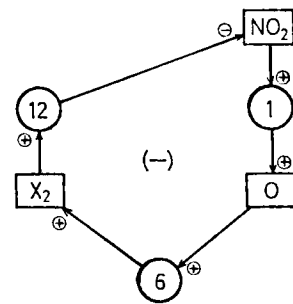


Fig.5-12. Simplified illustration of the function of reaction 12 as the constituent of the negative loop.

に示す。Fig. 5-12 の負ループとしての機能がなくなって, 正ループの働きだけで  $NO_2$  の濃度が急激に増加, 発散している様子がわかる。また, この速度定数値を  $50 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  とした結果を Fig. 5-14 に示す。Fig. 5-10 とくれば, この値が負ループの強さを左右している重要な要素であることが明らかである。

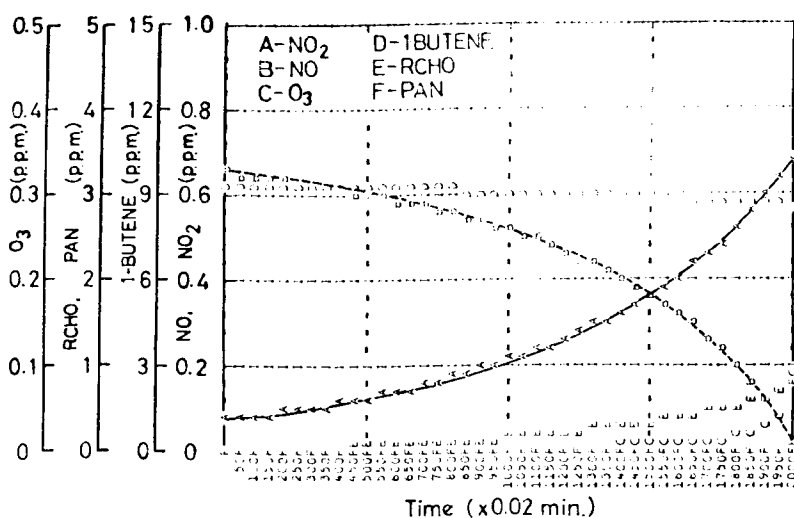


Fig.5-13. Results by the K.H. model with  
 $k_{12}=0 \text{ ppm}^{-1} \text{ min.}^{-1}$

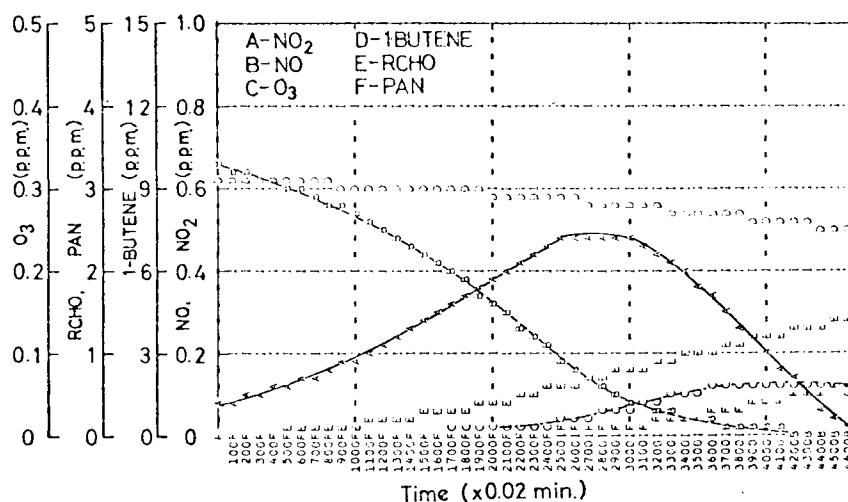


Fig.5-14. Results by the K.H. model with  
 $k_{12}=50 \text{ ppm}^{-1} \text{ min.}^{-1}$

## 2-2-6 まとめ

本節で得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 光化学反応モデルにはモデルの挙動を決めるような重要な部分構造があり、その構造がなくなるとモデルはうまく挙動しない (Fig. 5-2 と Fig. 5-6 の比較および Fig. 5-2 と Fig. 5-9 の比較を参照)。

- (2) 光化学反応モデルの基本的な構造は  $\text{NO}_2$  を通る正ループと負ループの構造であり、(1)でいう重要な部分構造とは、正ループの強化法である (Fig. 5-3, 5-7 参照)
- (3) (1), (2) を考慮すれば、光化学反応モデルは  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , HC の挙動をシミュレートするのに Table 5-3 の反応式で必要十分である。

Table 5-3. Fundamental structure of photo-chemical smog model.

1 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.37	$\text{min}^{-1}$
2 $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$1.51 \times 10^{-5} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$	
3 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.87 \times 10 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$	
4 $\text{HC} + \text{O} \rightarrow \text{A} \cdot \text{X}_2$	$6.8 \times 10^8$	"
5 $\text{HC} + \text{O}_3 \rightarrow \text{A} \cdot \text{X}_2$	0.016	"
6 $\text{HC} + \text{X}_1 \rightarrow \text{C} \cdot \text{X}_2$	$2.5 \times 10^4$	"
7 $\text{X}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{NO}_2$		
8 $\text{X}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{D} \cdot \text{X}_1 \times \text{S}_7 + \text{D1} \cdot \text{X}_2' \times \text{S}_3 + \text{E} \cdot \text{RCHO}$	$5.0 \times 10^2 \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$	
9 $(\text{X}_2' + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{X}_1) \times \text{S}_3$	$3.0 \times 10^2$	"

光化学反応モデルに必要な構造が明らかになったが、実験データを精度よくシミュレートできるパラメーター値の選定が問題として残っている。次節でそれを述べる。なお、本節の計算では、Table 5-1 中のパラメーター値は A, B, C, D1, E, F, G については 1 とし、D については 0.8 とした。計算法は、すべてのラジカルについては定常状態法を用い、数値計算にはルンゲークッタージル法を用いた。

### 第3節 反応モデルのパラメーター推定

#### 3-1 パラメーター計算法

光化学スモッグのリアルタイムコントロール (数時間先の  $\text{O}_3$  濃度を予測して、その値が環境規準をみたすように交通量および工場の排出源強度などをコントロールする) のためのアルゴリズム開発に関する研究がなされつつある。<sup>(9)</sup> また、光化学スモッグなどの大気汚染を防ぐために、交通量の適当な空間的、時間的分布を決定する実行可能なコントロール法の確立が必要である。ところで、このようなリアルタイムコントロールを目的とする濃度予測では、反応モデルにも計算に適したモデルが望まれる。計算に適したモデルとは、たとえば計算時間が短かくて、 $\text{O}_3$

などの濃度予測に所要の精度が得られるモデルであり、できるだけシンプルなものである。また、現実フィールドで連続測定されていないような物質の濃度値を計算に際して要求するようなモデルは適当ではない。

Table 5-3 のモデルは上のような要求を満たし得る。本節では、Table 5-3 に示されるモデルパラメーターの推定法を述べ、次節では推定されたパラメーター値を使ったモデルを用いて、実データを精度よくシミュレートできることを示す。

パラメーターの推定には Rosenbrock の方法<sup>(9)</sup>を用いた。これは直接探索法<sup>(9)</sup>の一種で計算が簡単であり、目的関数の単峰性が保障されていない一般の問題では、微係数の計算を含むトラブルを起しやうい傾斜法より有利であると思う。また、単純な計算の繰り返しに適している電子計算機<sup>(9)</sup>の特性にも適合している。他の直接探索法としては Hooke - Jeeves 法、シンプレックス法、コンプレックス法<sup>(9)</sup>などがある。また、微分を用いない傾斜法として Powell の共役傾斜法<sup>(9)</sup>がある。

Rosenbrock 法については、この節の最後で概要を示す。

さて、パラメーターを推定する際には目的関数をどのようにとるか<sup>(9)</sup>が一つの問題となる。この問題は、モデルによって予測しようとする対象が何かということとも関係する。ここでは、二つの目的関数のとり方をした。一つは、光化学反応の重要な特徴である  $\text{NO}_2$  の濃度曲線をフィットしようとするもので、特に  $\text{NO}_2$  のピーク時間とピーク後のカーブにやや重きをおいた目的関数である。これを  $\Phi_{\text{NO}_2}$  であらわすと次のようになる。

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{NO}_2} = & \left\{ (\text{NO}_2)_{30}^{\text{ex.}} - (\text{NO}_2)_{30}^{\text{cal.}} \right\}^2 + 2 \left\{ (\text{NO}_2)_{90}^{\text{ex.}} - (\text{NO}_2)_{90}^{\text{cal.}} \right\}^2 \\ & + 1.5 \left\{ (\text{NO}_2)_{150}^{\text{ex.}} - (\text{NO}_2)_{150}^{\text{cal.}} \right\}^2 \end{aligned}$$

上式中、上つき添字の ex. は実験値、cal. は計算値を示す。もう一つの目的関数は、光化学反応の重要な反応生成物である  $\text{O}_3$  の濃度曲線をフィットしようとするものである。現在のところ  $\text{O}_3$  が最も注目すべき物質と考えられている点からみれば、この目的関数の方がより良いとも言える。さて、この目的関数を  $\Phi_{\text{O}_3}$  とす

ると、 $\Phi_{03}$  は次式となる。

$$\Phi_{03} = \{ (O_3)_{p_0}^{\text{ex.}} - (O_3)_{p_0}^{\text{cal.}} \}^2 + \{ (O_3)_{150}^{\text{ex.}} - (O_3)_{150}^{\text{cal.}} \}^2$$

ただし、ここであわせようとした実験データは Culf Research Co. のデータ<sup>(9)</sup>である。実際の推定計算には、下の(1)、(2)を組み合わせた。

(1) 連立常微分方程式の Hamming<sup>(10)</sup>法による数値解法。

(2) 目的関数  $\Phi_{NO_2}$  あるいは  $\Phi_{O_3}$  を最小にするように、Rosenbrock法によるパラメーター推定計算

(Rosenbrock の方法)

Rosenbrock が 1960 年に開発した極値問題の直接探索法の一つで、探索の各サイクルごとに、パラメーター空間での探索方向として以下に示すようなプロセスで決められる互いに直交する方向の組を用いる方法である。直交する方向の組を用いることが、効率のよい結果を示す原因となっている。

次に、記号の説明をしておく。

(1)  $D$ ;  $(n \times n)$  行列で、 $n$  個の互いに独立な方向の最初の組を定める。たとえば、座標の方向でもよい。 $d_i$  を方向をあらわす  $(n \times 1)$  ベクトルとすると、 $D$  は次のようになる。

$$D = (d_1, d_2, \dots, d_n), \quad \|d_i\| = 1$$

$d_i$  として座標の方向をとれば、 $D$  は単位行列となる。

(2)  $\{S_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $d_i$  方向にとるステップ幅の最初の組を与える。 $S_i$  はスカラー。

(3)  $\alpha, \beta$ ;  $\alpha > 1$ ,  $0 < \beta < 1$  でステップ幅の調節に用いられる、あらかじめ定めた乗数。

さて、Rosenbrock 法の 1 回の探索サイクルにおける手順は次のようになる。

(i) 与えられた出発点  $X^{(0)}$  から  $d_1$  方向へ幅  $S_1$  のステップをとる。

(ii) そのステップが成功した場合は  $S_1$  を  $\alpha$  倍し、ステップによって定まる新し



い点へ試行点を移し, "成功"と記録する。ただし, "成功"とはその試行ステップを行なった時, そこで得られた目的関数の値が前の値より小さいか, あるいは等しいときをいう。

- (iii) 成功しなかった場合は, そのステップは実行せず,  $S_1$  を  $-\beta$  倍して "失敗"と記録する。
- (iv) 同じ手続きを  $d_i$  のすべての方向について行なう。(i) ~ (iv)のプロセスをすべての方向が失敗するまで続ける。
- (v)  $n_i$  を  $d_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  の方向について成功したステップ幅の合計として次のベクトルの組を定義する。

$$Q = D \cdot \begin{bmatrix} n_1 & & & \\ n_2 & n_2 & & 0 \\ \text{---} & \text{---} & & \\ \text{---} & \text{---} & & \\ n_n & n_n & \text{---} & n_n \end{bmatrix} = (q_1, q_2, \dots, q_n)$$

$q_i$  は  $(n \times 1)$  ベクトルである。

- (vi) 行列  $Q$  の第 1 列目のベクトル  $q_1$  は, 出発点  $X^{(0)}$  と探索の結果到達した現在の試行点を結ぶベクトルである。ベクトル  $q_2$  は, 第 1 の方向 (すなわち  $d_1$  方向) 以外の方向への成功したステップ幅の合計で, 以下同様である。これらのベクトルの組  $q_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  は線形独立でこれを使って Gram-Schmidt の直交化法により新しい直交するベクトルの組を作る。

$$v_i = q_i - \sum_{j=1}^{i-1} (q_i^T d_j) d_j, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

そして,

$$d_i = v_i / \|v_i\|$$

として新しい探索方向の組  $D$  を作る。

$$D = (d_1, d_2, \dots, d_n)$$

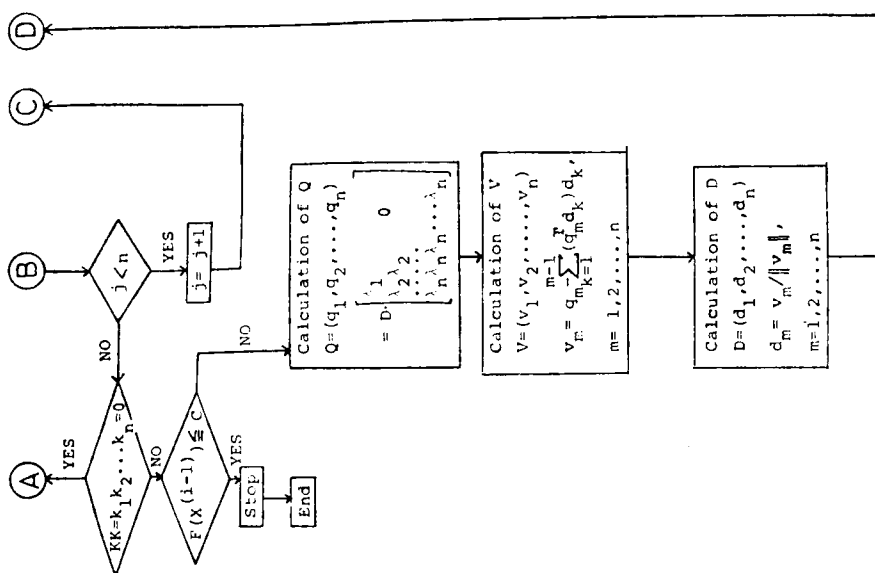
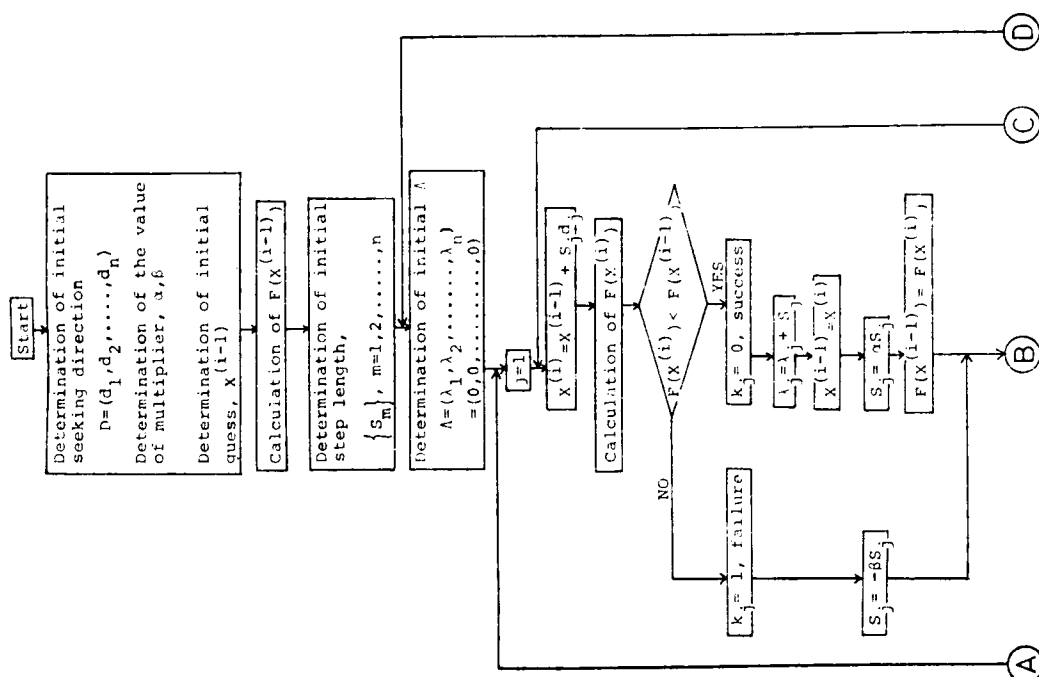


Fig.5-15. Flow chart of Rosenbrock's method.



以後 (i) ~ (vi) の同じプロセスを繰り返す。以上の手順をフローチャートの形で Fig. 5-15 に示す。Fig. 5-15 中の未説明の記号については

$F(X)$  ; 目的関数

$n_j$  ;  $d_j$  方向の探索が失敗か成功かで 1 か 0 をとる整数

$KK$  ;  $\sum_{j=1}^n n_j$  を示し、この値が 1 か 0 かで全部の  $d_j$  方向に探索が失敗したかどうか分かる。

$C$  ; 収束判定の定数で、目的関数値がこれ以下になれば、最適点が求まったとして計算が終る。

### 3-2 推定されたパラメーター値を用いた各モデル間の比較

Table 5-3 に示した 9 個の反応式が基本反応モデルと考えられるものである。この中には、三つの反応モデルが含まれている。それは、パラメーター  $S_5$  と  $S_7$  の値が 1 をとるか 0 をとるかで、次のようにまとめられる。

A モデル ;  $S_5 = 1$  , かつ  $S_7 = 0$

B モデル ;  $S_5 = 0$  , かつ  $S_7 = 1$

C モデル ;  $S_5 = 1$  , かつ  $S_7 = 1$

さて、光化学反応モデルの基本構造は  $\text{NO}_2$  を含む正ループと負ループ構造であるが、上記の各モデルの基本構造を Fig. 5-3 , 5-7 , 5-12 に示す。Fig. 5-7 は A モデルの正ループ構造である。Fig. 5-3 は B モデルの正ループ構造を示す。また、C モデルの正ループ構造は Fig. 5-7 と Fig. 5-3 の両方を兼ねたものである。Fig. 5-12 は  $\text{NO}_2$  を含む負ループ構造であって、各モデルに共通のものである。ただし、Fig. 5-3 , 5-7 , 5-12 での反応番号 6 , 8 , 12 , 13 , 30 は、Table 5-3 の反応 4 , 6 , 7 , 8 , 9 にそれぞれ対応する。

さて、モデルの中にあるパラメーターは、Table 5-3 の化学量論係数に相当する A , C , D , D1 と反応 7 の速度定数値  $K_7$  である。A , C , D , D1 について、Fig. 5-3 , 5-7 からわかるように、これらの値は正ループの強弱を支配するパラメーターであると同時に、Table 5-3 の反応 4 , 5 , 6 , 8 が並発する、あるいは継続しておこるいくつかの反応をまとめて一つに見なした集約的な表現であ

り、計算によって推定されるのにおおむねしい。また、パラメーター  $K_7$  は負ループの強弱を支配する重要な値であり、かつ、速度定数値として諸説があって、かなり不確実性を伴っているもので、やはり推定されるのにおおむねしいものと思われる。

ただし、たとえこれらの値がある程度確定したものであったとしても、モデルが適用しようとしている反応物質の濃度範囲で、ぬらっている所要の精度を有するものならば、これらの値を実験データにあわせるためのマッキングパラメーターと見なしてもよいであろうというのが筆者のモデルに対する考えでもある。

5-3-1の方法により推定したパラメーター値と、その時の  $\Phi_{NO_2}$  および  $\Phi_{O_3}$  の値は Table 5-4 に示されている。

Table 5-4. Estimated parameters in the models of A, B, and C.

	Model A	Model B	Model C
目的関数 $\Phi_{NO_2}$	$A=1.2888$ $C=1.1212$ $D1=0.79302$ $K_7=20.931$ $\Phi_{NO_2}=0.87617 \times 10^{-1}$	$A=2.3657$ $C=1.0659$ $D=0.81091$ $K_7=11.798$ $\Phi_{NO_2}=0.45629 \times 10^{-1}$	$A=1.5012$ $C=1.0715$ $D=0.43592$ $D1=0.38703$ $K_7=11.882$ $\Phi_{NO_2}=0.39369 \times 10^{-1}$
目的関数 $\Phi_{O_3}$	$A=1.475$ $C=1.0$ $D1=0.8$ $K_7=11.25$ $\Phi_{O_3}=0.13541 \times 10^{-2}$	$A=2.3381$ $C=1.0389$ $D=0.79216$ $K_7=6.1980$ $\Phi_{O_3}=0.88653 \times 10^{-6}$	$A=1.4855$ $C=1.0554$ $D=0.42561$ $D1=0.37303$ $K_7=7.3185$ $\Phi_{O_3}=0.21821 \times 10^{-5}$

Table 5-4 のパラメーター値を用いてシミュレーションした結果を Fig. 5-16 ~ Fig. 5-21 に示す。Fig. 5-16 ~ Fig. 5-18 は、それぞれ  $\Phi_{NO_2}$  を最小とするパラメーターを用いた時のモデル A, B, C による結果である。同様に、Fig. 5-19 ~ Fig. 5-21 は、 $\Phi_{O_3}$  を最小とするパラメーターを用いた時のモデル A, B, C による計算結果である。

Fig. 5-16 ~ Fig. 5-18 および Fig. 5-19 ~ Fig. 5-21 を比較すれば、各モデル A, B, C による計算されたパターンがほとんど同じであることがわかる。実験値自身の不確実性を考えれば、これらのモデルはほぼ同等の精度を与えるものと考えられる。したがって、三つのモデル A, B, C は相互に代替できる。各モデルに

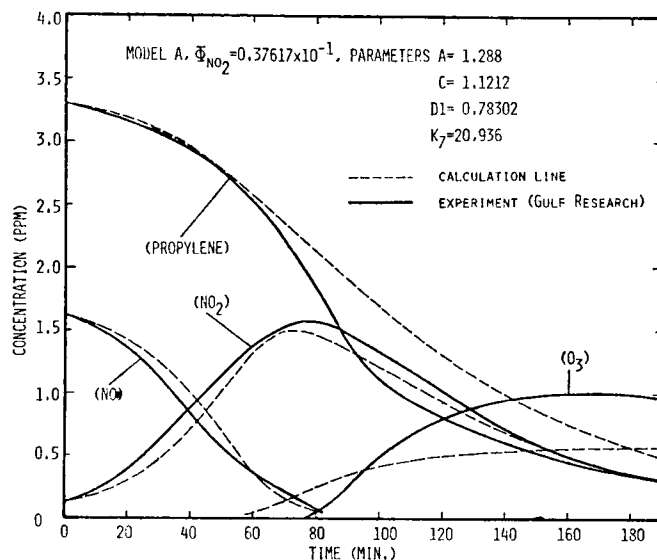


Fig.5-16. Results by model A with the parameters estimated by  $\Phi_{NO_2} \rightarrow \min$ .

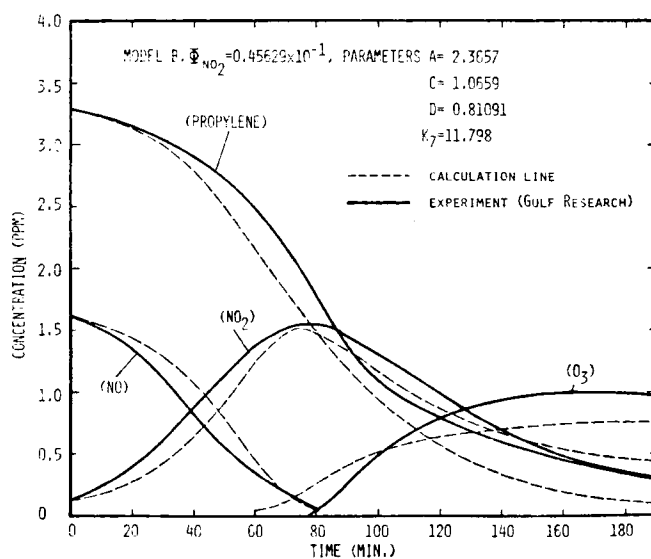


Fig.5-17. Results by model B with the parameters estimated by  $\Phi_{NO_2} \rightarrow \min$ .

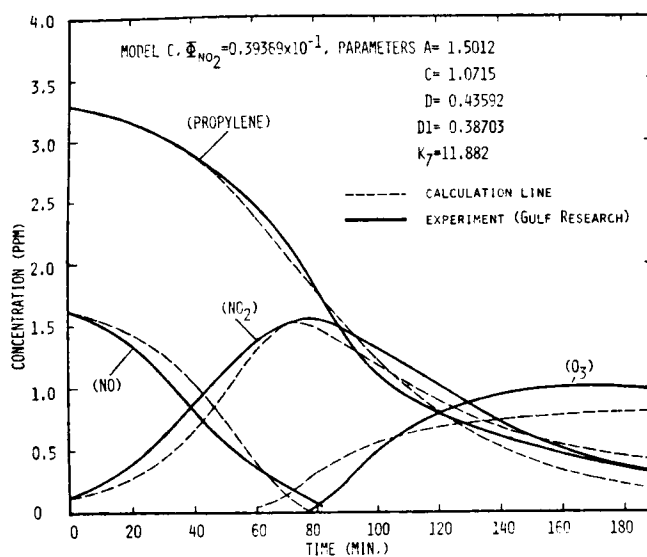


Fig.5-18. Results by model C with the parameters estimated by  $\Phi_{NO_2} \rightarrow \min$ .

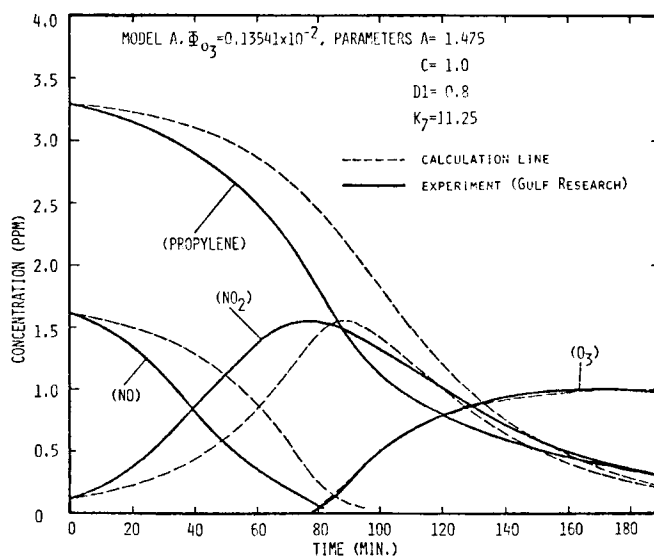


Fig.5-19. Results by model A with the parameters estimated by  $\Phi_{O_3} \rightarrow \min$ .

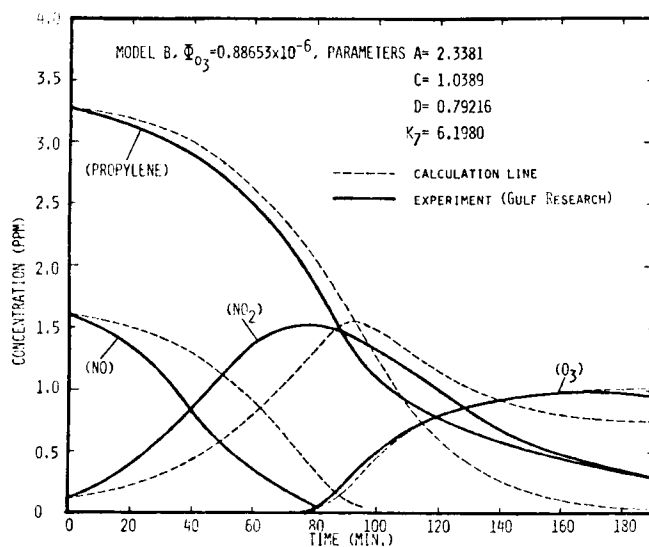


Fig.5-20. Results by model B with the parameters estimated by  $O_3$  - min.

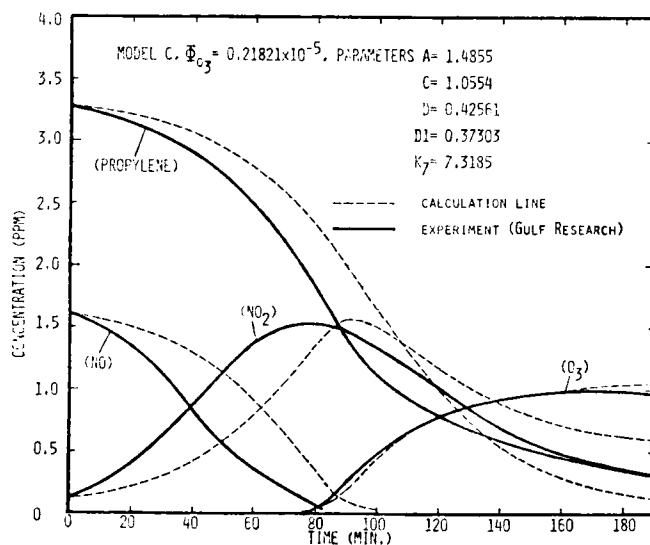


Fig.5-21. Results by model C with the parameters estimated by  $O_3$  - min.

よる計算時間もほぼ等しく、600分のシミュレーションに要した時間はモデルAで47.6秒、モデルBで48.5秒、モデルCで45.9秒であった(ただし、微分方程式で記述する種はNO, NO<sub>2</sub>, HC, O<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, RCHO の六つで、他の種はすべて定常状態近似を適用した。計算機はFACOM 230-75を用いた)。

Fig. 5-19 ~ Fig. 5-21のO<sub>3</sub>シミュレーションは極めて良好である。現在、O<sub>3</sub>が注意報や警報の対象となっている物質であることを考えれば、パラメーターとしてO<sub>3</sub>をフィットできる値を選ぶのが適当であると考ええる。

目的関数として重NO<sub>2</sub>と重O<sub>3</sub>をとった時のパラメーターによる計算値の違いは、たとえばモデルAについてはFig. 5-16とFig. 5-9の比較によってわかる。パラメーターA, C, D1, K<sub>7</sub>の値が以下の範囲にある時、モデルAによるパターンはFig. 5-16とFig. 5-19の間にある。

$$1.2888 \text{ (Fig. 5-16)} \leq A \leq 1.475 \text{ (Fig. 5-19)}$$

$$1.0 \text{ (Fig. 5-19)} \leq C \leq 1.1212 \text{ (Fig. 5-16)}$$

$$0.78302 \text{ (Fig. 5-16)} \leq D1 \leq 0.8 \text{ (Fig. 5-19)}$$

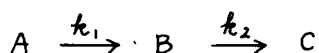
$$11.25 \text{ (Fig. 5-19)} \leq K_7 \leq 20.936 \text{ (Fig. 5-16)}$$

Table 5-4のパラメーター値について、各パラメーターの感度は、示されている数値の最小値の数の違いが大きく影響するほど鋭敏ではない。たとえば、1.5012は1.5として十分であると考えられる。

#### 第4節 得られた基本モデルによる2, 3の計算

##### 4-1 遊離基に対する定常状態法適用の効果

化学反応系の濃度変化を計算する時、遊離基に対して定常状態近似がしばしば用いられる。定常状態近似は、その反応性が原料のそれに比べて非常に大きいような中間物質に対して適用される。簡単な例として次の反応を考える。



A, B, Cに対する反応速度式は、次式で与えられる。



$$\frac{d(A)}{dt} = -k_1(A) \quad (I)$$

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1(A) - k_2(B) \quad (II)$$

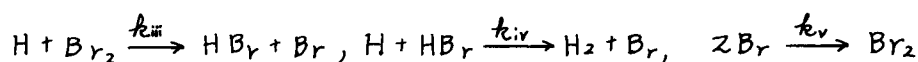
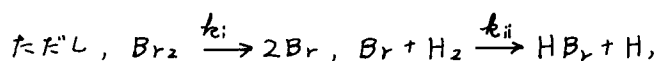
$$\frac{d(C)}{dt} = k_2(B) \quad (III)$$

この系で、 $k_2 \gg k_1$ であれば、Bに対して定常状態法が適用でき、(III)式の代りに

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1(A) - k_2(B) = 0 \quad (III')$$

という代数式を用いることができる。この定常状態法は二つの面で重要な役割を果たしてきた。第1は、中間体の濃度レベルに関する知識を要しない最終生成物に対する反応速度式が得られ、総括の反応速度定数に関する知見が得られること。たとえば、 $H_2 - Br_2$ 系の光分解反応 ( $H_2 + Br_2 = 2HBr$ ) では、中間物質のBrやHに定常状態法を適用することによって、生成物HBrについて次の反応速度式が得られる<sup>(1)</sup>。

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2k_{ii}(k_{iii}/k_{iv})(k_i/k_v)^{1/2}(H_2)(Br_2)^{1/2}}{k_{iii}/k_{iv} + (HBr)/(Br_2)}$$



第2は、反応速度式系の数値積分において、定常状態法の適用が解の振動や発散現象を防ぎ、計算時間の短縮に役立つことである。たとえば、上記(II)式の数値積分において  $k_2 \gg k_1$  であるため、大きい時間刻みの使用は(B)を負の値に計算する可能性がある。(II')式を用いることができるのは、これを防ぐことができる。

以上のように、定常状態法は数値解法の上で便利な手段となるが、使用できる前提を検討しなければならない。本研究における反応モデルの計算には、ほとんどの場合、すべての遊離基に対して定常状態法を適用しているが、本節では、そのこと

の当否を、定常状態法をまったく用いないでなされた計算結果と比較することによって調べる。反応モデルは、Table 5-3 で  $S_S = S_T = 1$  としたもの（すなわち Model C）に Table 5-4 の目的関数を  $\Phi_0$  として推定したパラメーターを使用するものである。結果を Fig. 5-22 に示す。一つの計算は  $X_1, X_2, X_2', O$  に定常状態法を適用し、もう一つの計算はすべての種を微分方程式であらわした。Fig. 5-22 から、二種の計算結果にほとんど差が見られない。光化学スモッグの反応系（Table 5-3）に対して遊離基に対する定常状態仮定は妥当なものである。

Fig. 5-23 に、定常状態法を適用した計算における  $X_1, X_2, X_2', O$  の濃度変化を示す。非定常計算の結果もほとんど同じ変化を示した。

この節で常微分方程式の数値積分に用いた方法は、Brayton ら<sup>(12)</sup>（1972）によるものである。非常に大きな反応速度定数を持つ遊離を含むような反応系は、数値積分に際して発散、振動を起しやうい常微分方程式系（stiff な式と呼ばれる）を作り出す。このような式形に対して有効な数値解法が Gear<sup>(13)</sup> によって開発された。Brayton<sup>(12)</sup> の方法（Appendix B 参照）は Gear の方法の延長であり、急激なタイムステップの変化に対する Gear の方法の不安定性を改良したものとなっている。ただし、本論文の第Ⅱ編で  $CO-CH_4$  系の反応モデルの積分に際して、タイムステップの変動幅を 10 秒から  $2.16 \times 10^4$  秒に設定した時、Brayton の方法も振動する解を与えた。

#### 4-2 反応モデルによるシミュレーション結果に対する $(HC)_i / (NO)_i$ の影響

Fig. 5-24 に  $(HC)_i / (NO)_i$  の  $O_3$  濃度に及ぼす影響を示す。定性的には Fig. 3-3 の実験結果と一致する。 $(HC)_i / (NO)_i$  が大きければ、 $O_3$  は過剰の炭化水素と反応してピーク後減少する。Fig. 5-25 は同じく  $(HC)_i / (NO)_i$  の  $NO_2$  および  $O_3$  濃度のピーク到達時間に及ぼす影響である。

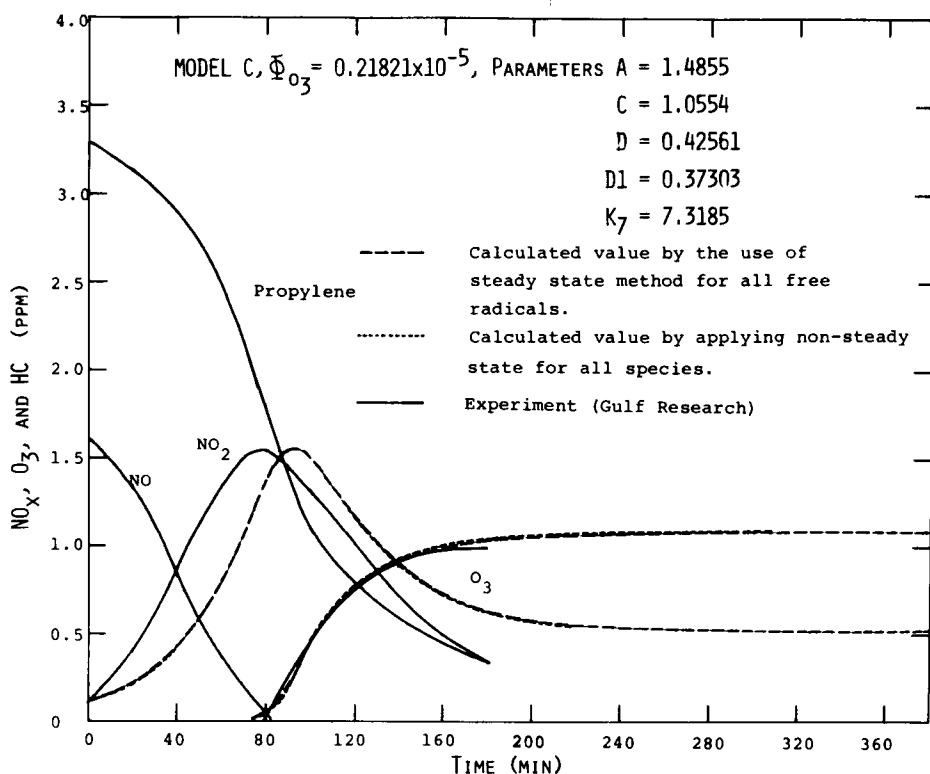


FIG.5-22. EFFECT OF STEADY STATE ASSUMPTION FOR FREE RADICALS ON O<sub>3</sub> DYNAMICS.

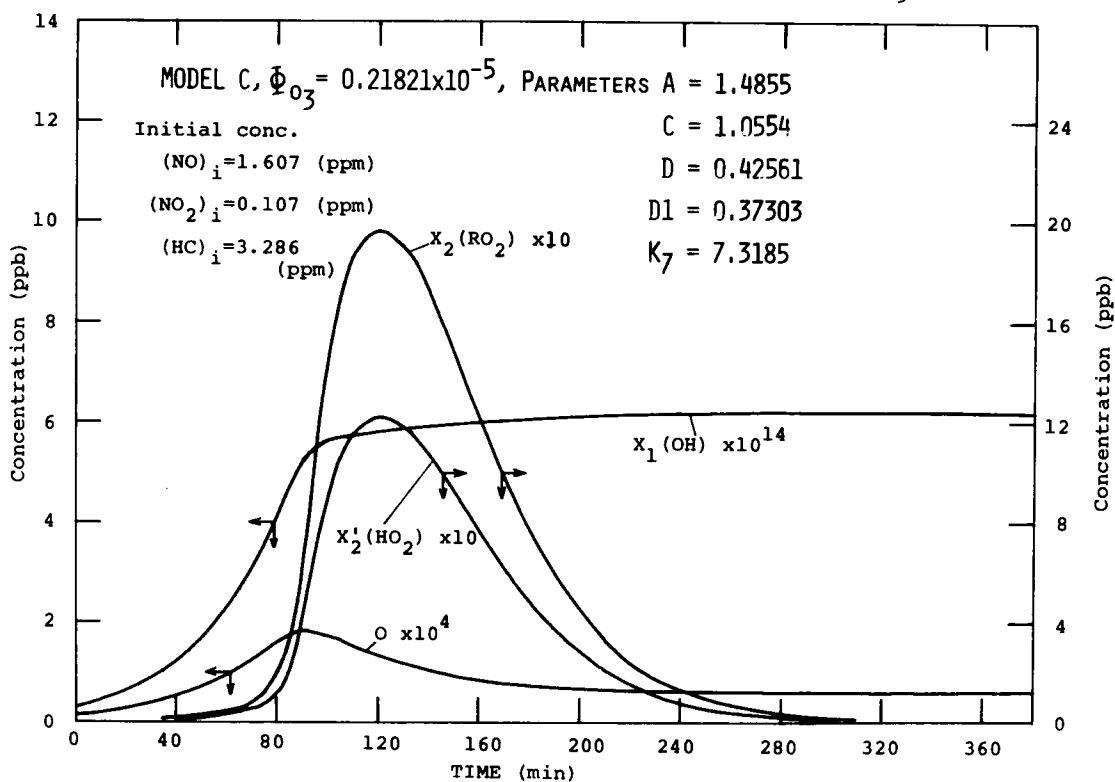


Fig.5-23. Dynamics of free radical concentrations by model C.

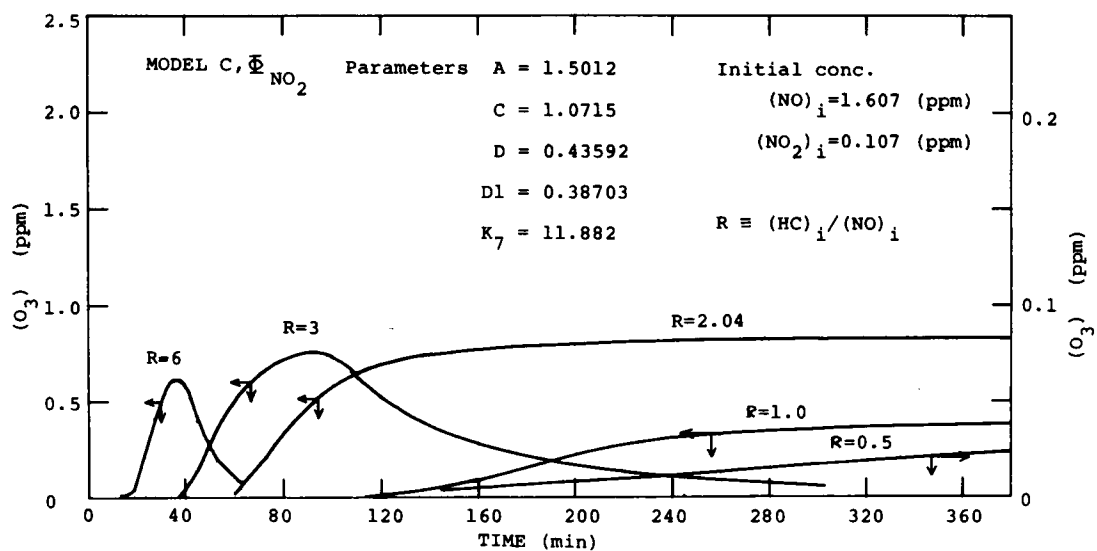


Fig.5-24. Effect of  $(HC)_i / (NO)_i$  on calculated  $O_3$  dynamics.

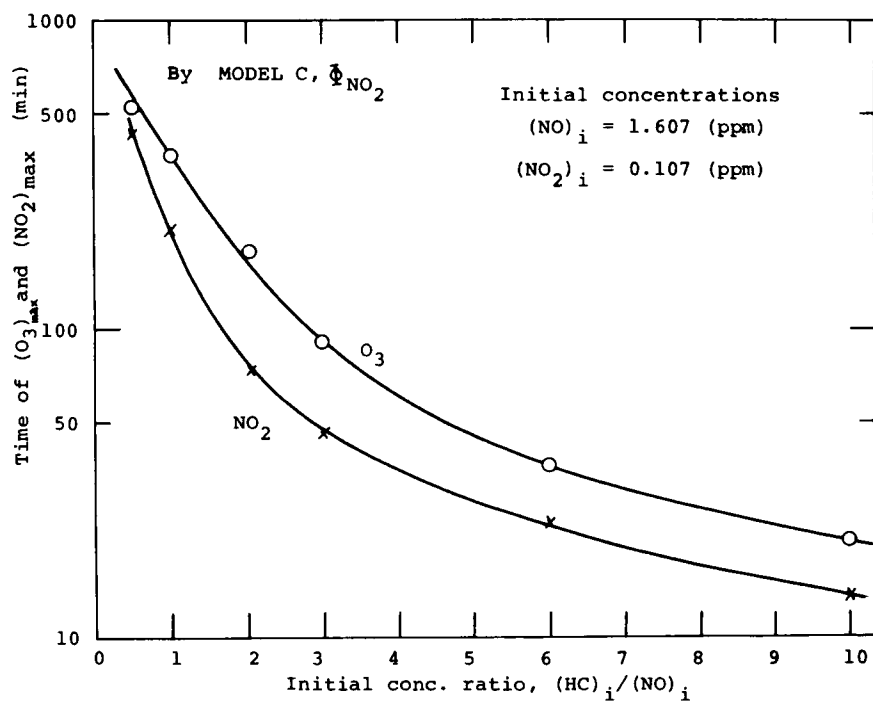


Fig.5-25. Effect of  $(HC)_i / (NO)_i$  on the time of  $(O_3)_{max}$  and  $(NO_2)_{max}$  calculated by model C.

## 第5章 参考文献

- (1) Hecht, T. A. and J. H. Seinfeld (1972) : Development and validation of a generalized mechanism for photochemical smog. Environ. Sci. Technol. 6, 47.
- (2) Hecht, T. A., J. H. Seinfeld and M. C. Dodge (1974) : Further development of generalized kinetic mechanism for photochemical smog. Environ. Sci. Technol. 8, 327.
- (3) Eschenroeder, A. Q. and J. R. Martinez (1972) : Concepts and applications of photochemical smog models. Advances in chemistry 113, 101, Amer. Chem. Soc.
- (4) Kerr, J. A., J. G. Calvert and K. L. Demerjian (1972) : The mechanism of photochemical smog formation. Chem. in Britain 18, 252.
- (5) 秋元肇, 市村稔二郎 (1975) : 大気汚染—現象の解析とモデル化— 近藤次郎編 130, コロナ社.
- (6) 池田有光, 平岡正勝, 河本達男 (1977) : 大気汚染光化学反応機構のモデル化—炭化水素, 窒素酸化物系—, 大気汚染研究, 11, No. 6: 19.
- (7) Kyan, C. P. and J. H. Seinfeld (1973) : Real-time control of air pollution. AIChEJ. 19, 579.
- (8) Kowalik, J. and M. R. Osborne (山本善之, 小山達夫訳) (1970) : 非線型最適化問題 培風館.
- (9) Hecht, T. A. and J. H. Seinfeld (1972) : Development and validation of a generalized mechanism for photochemical smog. Environ. Sci. Technol. 6, 47.
- (10) Southworth, R. W. and S. L. Deleeuw (岩田倫典訳) (1968) : 電子計算機のための数学Ⅱ—数値解析—, 428, 共立出版.
- (11) たとえば, 鍵谷勤 (1970) : 化学反応の速度論的研究法(上), 194, 化学同人.
- (12) Brayton, R. K., F. G. Gustavson, and G. D. Hatchel (1972) : A

new efficient algorithm for solving differential-algebraic systems using implicit backward differential formulas. IEEE 60, 98.

- (13) Gear, C.W. (1971): The automatic integration of ordinary differential equations. Comm. of ACM. 14, 176.

## 第6章 結語

本編では、 $\text{NO}_x$ -炭化水素系の光化学スモッグの反応実験および反応のモデル化を取り扱った。得られた結果をまとめると、ケンバー実験からは、

- ① 知られているように、HCとNOの初期濃度比； $(\text{HC})_i/(\text{NO})_i$ の値が大きければ、 $\text{O}_3$  および  $\text{NO}_2$  のピーク値に到達する時間は速くなる。 $\text{O}_3$  のピーク値が最大となるのは、この比が4~6の値をとるときである。HCとしては、1-ブテンを用いたが、プロピレンを用いたRomanovsky ら(1967)\*の結果もほぼ同様の値を示している。
- ②  $\text{O}_3$  および  $\text{NO}_2$  のピーク時間は、反応物質の初期濃度に関して言えば、 $(\text{HC})_i/(\text{NO})_i$  の関数であり、 $(\text{NO})_i$  の関数ではないかに見える ( $(\text{NO}_2)_i$  は一定とする)。ただし、本研究での  $(\text{NO})_i$  の変動範囲は 0.7 ppm - 1.4 ppm である。
- ③ 光化学スモッグの抑制には、 $\text{NO}_x$  量を減少させることが妥当である。
- ④ 光化学スモッグに対する温度の影響は、 $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$  の温度範囲で認められ、光量が比較的小さくても、高温になれば反応は速くなる。
- ⑤  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  などは、オレフィン族(1-ブテン, trans-2-ブテン)と同程度の反応性を示す。
- ⑥ アルデヒド- $\text{NO}_x$ 系の光化学反応では、アルデヒドの直接光分解反応が大きな効果を持ち、この反応なしでは反応系の挙動が説明できないことがわかった。ただし、これは反応モデルのシミュレーションにより得られた。

等である。また反応モデルに関する考察からは、

- ⑦ 光化学スモッグの特徴的な挙動を作り出すのに必要な二種のループがあり、それらは、 $\text{NO}_2$  を要素として含む正、負のループである。
- ⑧ 正ループの強化法がいくつかあり、それによって三つのコンパクトな基本モデルが構成できる。
- ⑨ モデル中のパラメータに適當な値を選ぶことにより、これら三つの反応モデルはほぼ同じ  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  などのアウトプットをもたらす得る。

等を得る。また、モデルによる計算は次のことを示している。

- ⑩ 遊離基に対する定常状態仮定は妥当なもので、非定常計算とほとんど同じ結果を示す。

さて、チェンバー実験で今後さらに必要とされるのは  $\text{NO}_x$  の低濃度域でのデータであろう。たとえば、実際の都市大気での  $\text{NO}_x$  レベルは、京都市において年平均値で  $\text{NO}$  が  $0.015 \sim 0.120 \text{ ppm}$ 、また、 $\text{NO}_2$  が  $0.026 \sim 0.049 \text{ ppm}$  である。<sup>\*\*</sup> 実験装置や測定器の精度による問題から、このような濃度レベルでの実験は困難であるが、さらにデータが蓄積される必要がある。また、反応モデルの点で、本研究では  $\text{O}_3$  濃度あるいは  $\text{NO}_x$  濃度だけの变化を追える簡単なモデルを作ることを目的として、モデルパラメーターも stoichiometry などを考慮しない純粋なパラメーターとして扱ったわけであるが、すべての生成物を定量的に予測できるよりも、可能性のある大気化学反応を網羅するようなモデルの開発も必要であろう。この目的のモデル作りは、次々に update される個々の物質の反応機構や反応速度係数に関する情報を基にして (Falls and Seinfeld, 1978), 不断に続けられなければならない<sup>\*\*\*</sup> と思う。その意味では、本編第2章で述べたように、aromatics の chemistry に多くの不確実性が残されている。

---

\* Romanovsky, J. C., R. M. Ingels and R. J. Gordon (1967):

Estimation of smog effects in the hydrocarbon-nitric oxide system. J. Air Pollut. Control Assoc., 17, 454.

\*\* 京都市衛生局公害対策室 (1975): 大気汚染常時監視測定結果—昭和50年度—  
 $\text{NO}$  の昭和50年度の年平均値は、

最低が左京および川西観測点で年平均値  $0.015 \text{ ppm}$ ,

最高が南観測点で、年平均値  $0.120 \text{ ppm}$

である。残りの10観測点はすべて  $0.020 \text{ ppm}$  以下である。

一方、 $\text{NO}_2$  の場合は

最低が左京および生々観測点で、年平均値  $0.026 \text{ ppm}$ ,



最高が南観測点の年平均値 0.049 ppm

である。

\*\*\* Falls, A.H. and J.H. Seinfeld (1978): Continued development of a kinetic mechanism for photochemical smog. Environ. Sci. Technol., 12, 1398-1406.

なお、本編での計算には、すべて京都大学計算機センターのFACOM 230-75とFACOM M-190 とを用いた。

# Appendix A. Program list for Rosenbrock's method.

```

C      PARAMETER ESTIMATION OF REACTION MODEL
1      DIMENSION A1(7),SO(7),D(4,4)
2      CALL DATA ON
3      N=4
4      READ(5,100)(A1(I),I=1,N)
5      READ(5,100)(SO(I),I=1,N)
6      100 FORMAT(4F10.1)
7      A1(1)=2.3057
8      A1(2)=1.0659
9      A1(3)=0.81091
10     A1(4)=11.798
11     SO(1)=0.01
12     SO(2)=0.01
13     SO(3)=0.01
14     SO(4)=1.
15     AA=1.5
16     BB=0.5
17     C=0.001
18     DO 10 I=1,N
19     DO 10 J=1,N
20     10 D(I,J)=0.
21     DO 11 I=1,N
22     11 D(I,I)=1.
23     CALL ROSEN(A1,SO,D,N,AA,BB,C)
24     STOP
25     END

1      SUBROUTINE ROSEN(A1,SO,D,N,AA,BB,C)
2      DIMENSION D(N,N),A1(N),SO(N),RM(9),S(9),A2(9),K(9),RMM(9,9),Q(9,9)
3      1,V(9,9),Q1(9,9)
4      F1=0.
5      IF(F1.NE.0.) GO TO 444
6      CALL FUN(F1,A1,N)
7      444 TT=0.
8      WRITE(6,10) F1,(A1(I),I=1,N)
9      10 FORMAT(1H ,5X,3HJ=0/9X,12HMYOKA KANSU=,E14.7,3X,9HPARAMETER,2X,
10     14E14,5)
11     T=0.
12     DO 30 I=1,N
13     RM(I)=0.
14     30 S(I)=SO(I)
15     KKK=1
16     IF(KKK.EQ.1) GO TO 44
17     47 T=0.
18     44 J=1
19     42 T=0.
20     DO 31 I=1,N
21     31 A2(I)=A1(I)+S(J)*D(I,J)
22     WRITE(6,9100) S(J)
23     9100 FORMAT(1H+,110X,2HS=,E11.4)
24     CALL FUN(F2,A2,N)
25     IF(F2.GT.F1) GO TO 40
26     K(J)=0
27     RM(J)=RM(J)+S(J)
28     WRITE(6,11) J,F2,(A2(I),I=1,N),RM(J)
29     11 FORMAT(1H ,5X,2HJ=,I1/9X,12HMYOKA KANSU=,E14.7,3X,9HPARAMETER,2X,
30     14E14,5/15X,6HRM(J)=,E14.7)
31     DO 32 I=1,N
32     A1(I)=A2(I)
33     S(J)=S(J)+AA
34     F1=F2
35     GO TO 43
36     40 K(J)=1
37     S(J)=-S(J)*BB
38     T=0.
39     IF(J.GE.N) GO TO 41
40     J=J+1
41     GO TO 42
42     41 KK=1
43     KKK=KKK+1
44     WRITE(6,8000) (K(I),I=1,N)
45     8000 FORMAT(1H0,2X,5HK(I)=,2X,4I3)
46     DO 33 I=1,N
47     33 KK=KK*K(I)
48     IF(KK.EQ.0) GO TO 44
49     IF(F1.LE.C) GO TO 45
50     IF(KKK.EQ.2) GO TO 47
51     DO 34 I=1,N
52     34 RMM(I,I)=0.

```

```

51      DO 100 M1=1,N
52      DO 100 M2=1,M1
53      100 RMM(M1,M2)=RM(M1)
54      CALL MMUL2S(D,RMM,N,ILL)
55      DO 35 I=1,N
56      DO 35 II=1,N
57      35 Q(I,II)=RMM(I,II)
58      DO 36 I=1,N
59      DO 36 II=1,N
60      36 Q1(I,II)=0.
61      DO 361 I=2,N
62      DO 361 II=1,I-1
63      DO 361 III=1,N
64      361 Q1(I,II)=Q1(I,II)+Q(III,I)*D(III,II)
65      DO 37 I=1,N
66      V(I,1)=Q(I,1)
67      DO 37 II=2,N
68      V(I,II)=Q(I,II)
69      DO 37 III=1,II-1
70      37 V(I,II)=V(I,II)-Q1(II,III)*D(I,III)
71      DO 39 I=1,N
72      DO 39 II=1,N
73      SS=SQRT(V(1,II)**2+V(2,II)**2+V(3,II)**2+V(4,II)**2)
74      WRITE(6,9000) SS
75      9000 FORMAT(1H ,E15,7)
76      39 D(I,II)=V(I,II)/SQRT(V(1,II)**2+V(2,II)**2+V(3,II)**2+V(4,II)**2)
77      GO TO 46
78      45 T=0.
79      WRITE(6,12) F1,(A2(I),I=1,N)
80      12 FORMAT(1H0,5X,5HFINAL,2X,12HHYOKA KANSU=,E14,7,3X,9HPARAMETER,2X,
      14E14,5)
81      RETURN
82      END

```

```

C HAMMING METHOD
1      SUBROUTINE FUN(FO,AO,N)
2      DOUBLE PRECISION Y(16),F(16),ALPHA(4),EW(16)
3      DOUBLE PRECISION XEND,HH
4      DOUBLE PRECISION P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8
5      DIMENSION R(15),AO(N)
6      COMMON S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7
7      COMMON RR20,RR21,RR30,RR31,RR32,RR33
8      COMMON A,B,C,D,E,F1,G,D1
9      COMMON /XXX/R
10     COMMON /LLL/L1,L2,L3
11     COMMON /XX/FX
12     NH=16
13     L1=1
14     L2=1
15     L3=1
16     EW(2)=0.25D0
17     EW(3)=0.25
18     EW(4)=0.25
19     EW(5)=0.25
20     DO 10 I=6,NH
21     10 EW(I)=0.
22     HH=10.**(-2)*2.
23     XEND=152.
24     ALPHA(1)=10.**(-15)
25     ALPHA(2)=10.**(-10)
26     ALPHA(3)=10.**(-6)
27     ALPHA(4)=10.**(-3)
28     DATA R/0.,0.151E-04,28.7,0.1,0.,7500.,0.0151,0.6E5,500.,
      10.015,0.22E5,500.,500.,0.0G25,0.005/
29     R(1)=0.2
30     R(5)=6.8*10.**3
31     R(1)=0.37
32     R(6)=6800.
33     R(7)=0.016
34     R(8)=2.5*10.**4
35     RR20=0.005
36     RR21=0.0025
37     RR30=300.0
38     RR31=3000.0
39     RR32=5000.0
40     RR33=0.
41     S1=0.
42     S2=0.
43     S3=0.0
44     S4=0.0
45     S5=0.
46     S6=0.0
47     S7=1.
48     B=1.0
49     E=1.0
50     F1=1.0
51     G=1.0

```

```

52      A=AO(1)
53      C=AO(2)
54      R(12)=AO(4)
55      D1=AO(3)*S5
56      D=AO(3)*S7
57      Y(1)=0.
58      Y(2)=0.107
59      Y(3)=1.007
60      Y(5)=3.286
61      Y(4)=0.
62      DO 11 I=6,NH
63      11 Y(I)=0.
64      Y(12)=2.1*10.0**5
65      Y(13)=1.0*10.0**6
66      Y(9)=R(1)*Y(2)/(R(2)*Y(12)*Y(13)+R(6)*Y(5)+R(9)*Y(6)*S1)
67      Y(15)=RR21/RR20*Y(2)*Y(3)
68      P1=R(12)*Y(2)+R(13)*Y(3)
69      P2=A*R(6)*Y(5)*Y(9)+A*R(7)*Y(5)*Y(4)+(B*R(9)*Y(6)*Y(9)+B*R(10)*
      1Y(6)*Y(4))*S1
70      P3=C*R(8)*Y(5)+G*R(11)*Y(6)*S1
71      P4=RR30*Y(3)*S5
72      P5=RR20*Y(15)*S3+(R(6)*Y(9)*Y(5)+R(7)*Y(4)*Y(5))*S4*A+(B*R(9)*Y(9)
      1*Y(6)+B*R(10)*Y(4)*Y(6))*S1
73      P6=R(8)*Y(5)+(H(11)*Y(6)+R(12)*Y(2))*S1+(RR31*Y(3)+RR32*Y(2))*S6
74      P7=R(13)*Y(3)*S7*D
75      P8=R(13)*Y(3)/(RR30*Y(3)+RR33*Y(2))*D1
76      Y(11)=(P5/P6+P7*P2/P6/P1+P4*P8*P2/P1/P6*S5)/(1-P7*P3/P6/P1-
      1P4*P8*P3/P6/P1*S5)
77      Y(14)=P2/P1+P3/P1*Y(11)
78      Y(16)=P8*Y(14)
79      Y(10)=R(4)/R(5)*Y(4)*S2
80      EXTERNAL AUB,OUT
81      CALL HAMPDC( Y,NH,HH,XEND,EW,ALPHA,AUB,OUT,ILL)
82      FO=FX
83      RETURN
84      END

```

C

```

1      SUBROUTINE AUB(NH,Y,F)
2      DOUBLE PRECISION Y(NH),F(NH),P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8
3      DIMENSION R(15)
4      COMMON S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7
5      COMMON RR20,RR21,RR30,RR31,RR32,RR33
6      COMMON A,B,C,D,E,F1,G,D1
7      COMMON /XXX/R
8      Y(9)=R(1)*Y(2)/(R(2)*Y(12)*Y(13)+R(6)*Y(5)+R(9)*Y(6)*S1)
9      Y(15)=RR21/RR20*Y(2)*Y(3)
10     P1=R(12)*Y(2)+R(13)*Y(3)
11     P2=A*R(6)*Y(5)*Y(9)+A*R(7)*Y(5)*Y(4)+(B*R(9)*Y(6)*Y(9)+B*R(10)*
      1Y(6)*Y(4))*S1
12     P3=C*R(8)*Y(5)+G*R(11)*Y(6)*S1
13     P4=RR30*Y(3)*S5
14     P5=RR20*Y(15)*S3+(R(6)*Y(9)*Y(5)+R(7)*Y(4)*Y(5))*S4*A+(B*R(9)*Y(9)
      1*Y(6)+B*R(10)*Y(4)*Y(6))*S1
15     P6=R(8)*Y(5)+(R(11)*Y(6)+R(12)*Y(2))*S1+(RR31*Y(3)+RR32*Y(2))*S6
16     P7=R(13)*Y(3)*S7*D
17     P8=R(13)*Y(3)/(RR30*Y(3)+RR33*Y(2))*D1
18     Y(11)=(P5/P6+P7*P2/P6/P1+P4*P8*P2/P1/P6*S5)/(1-P7*P3/P6/P1-
      1P4*P8*P3/P6/P1*S5)
19     Y(10)=R(4)/R(5)*Y(4)*S2
20     Y(14)=P2/P1+P3/P1*Y(11)
21     Y(16)=P8*Y(14)
22     F(2)=-R(1)*Y(2)+R(3)*Y(3)*Y(4)-R(12)*Y(2)*Y(14)+R(13)*Y(3)*Y(14)-
      12.0*R(4)*Y(2)*Y(4)*S2-RR21*Y(2)*Y(3)*S3-(
      1RR33*Y(2)
23     2*Y(16)-RR30*Y(3)*Y(16))*S5-RR32*Y(2)*Y(11)*S6-R(12)*Y(2)*Y(11)*S1
      F(3)=R(1)*Y(2)-R(3)*Y(3)*Y(4)-R(13)*Y(3)*Y(14)+(RR20*Y(15)-RR21*
      1Y(2)*Y(3))*S3-(RR30*Y(3)*Y(16)*S5+RR31*Y(3)*Y(11)*S6)
24     F(4)=R(2)*Y(9)*Y(12)*Y(13)-R(3)*Y(3)*Y(4)-R(7)*Y(5)*Y(4)-R(4)*Y(2)
      1*Y(4)*S2-R(10)*Y(4)*Y(6)*S1
25     F(5)=-R(6)*Y(9)*Y(5)-R(7)*Y(5)*Y(4)-R(8)*Y(5)*Y(11)
26     F(6)=F1*R(7)*Y(4)*Y(5)+R(8)*Y(5)*Y(11)*S3-(R(9)*Y(9)*Y(6)+
      1R(10)*Y(4)*Y(6)+R(11)*Y(6)*Y(11))*S1+F1*Y(9)*Y(5)*S4+E*R(13)
      1*Y(3)*Y(14)*S4
27     F(7)=2.*R(5)*Y(2)*Y(10)
28     F(8)=R(12)*Y(11)*Y(2)+R(12)*Y(14)*Y(2)
29     F(10)=0.
30     F(14)=0.
31     F(16)=0.
32     F(9)=0.
33     F(11)=0.
34     F(12)=0.
35     F(13)=0.
36     F(15)=0.

```

```

37      RETURN
38      END

```

```

C
1      SUBROUTINE OUT(NH,Y,DY,PC,H,ILL)
2      DOUBLE PRECISION Y(NH),DY(NH),PC(NH),H
3      COMMON /XX/FX
4      COMMON /LLL/L1,L2,L3
5      IF(Y(1).GE.30..AND,Y(1).LT.31.) GO TO 200
6      IF(Y(1).GE.80..AND,Y(1).LT.81.) GO TO 201
7      IF(Y(1).GE.150..AND,Y(1).LT.151.) GO TO 202
8      GO TO 300
9      200 NA=1
10     IF(L1.NE.1) GO TO 300
11     FO=0.
12     L1=L1+1
13     WRITE(6,5001) Y(1)
14     8001 FORMAT(1H ,E18.7)
15     GO TO 300
16     201 NA=1
17     IF(L2.NE.1) GO TO 300
18     FO=FO+(Y(4)-0.05)**2*3.
19     L2=L2+1
20     WRITE(6,8002) Y(1)
21     8002 FORMAT(1H ,E18.7)
22     GO TO 300
23     202 NA=1
24     IF(L3.NE.1) GO TO 300
25     FO=FO+(Y(4)-0.975)**2*3.
26     L3=L3+1
27     FX=FO
28     WRITE(6,8003) Y(1),FX
29     8003 FORMAT(1H ,2E18.7)
30     300 NA=1
31     RETURN
32     END

```

## Appendix B BDF (Backward Differentiation Formulae) 法\*

BDF法はBraytonら(1972)によって開発された stiff な常微分-代数方程式系に対する数値解法である。たとえば, 次式に対する BDF法の適用を考える。

$$f(x, \dot{x}, t) = 0, \quad 0 \leq t \leq T \quad (1)$$

ただし,

$$x = (x^1, \dots, x^J), \quad f = (f^1, \dots, f^J)$$

また,

$$\tau \equiv \Delta t_n \equiv t_{n+1} - t_n$$

とする。まず,  $\dot{x}_{n+1}$  を  $k$  次の後進差分公式,

$$\dot{x}_{n+1} = -\frac{1}{\tau} \sum_{i=0}^k \alpha_i x_{n+1-i} \quad (2)$$

で置き換える。ただし,  $1 \leq k \leq 6$  とする。(2)式を(1)式に代入することにより生じる一組の代数方程式を解く。すなわち,

$$f_{n+1}(x_{n+1}) \equiv f(x_{n+1}, \dot{x}_{n+1}(x_{n+1}, \dots, x_{n+1-k}), t_{n+1}) = 0 \quad (3)$$

を  $x_{n+1}$  に対する Newtonの反復法で解く。その際の初期推定

$$x_{n+1}^p = \sum_{i=1}^{k+1} \beta_i x_{n+1-i} \quad (4)$$

を使う。

次のステップを計算するための時間刻  $\Delta t_{\text{new}}$  と次数  $k_{\text{new}}$  を求めるために,  $t_{n+1}$  での打ち切り誤差が次式で与えられることを用いる。

$$E_k = \frac{t_{n+1} - t_n}{t_{n+1} - t_{n-k}} (x_{n+1} - x_{n+1}^P) \quad (5)$$

ここで、 $x_{n+1}$  はすでに計算された値であり、 $x_{n+1}^P$  は (4) 式で与えられる。  
いま、(4) 式の次数  $k$  を 1 から 6 まで変化させて (5) 式の値を計算する。そのうち、  
次数  $i$  で計算した推定値による種  $j$  に対する打ち切り誤差を  $E_{ij}^+$  とする。ここで、  
 $\eta_k$  を次式で定義する。

$$\eta_k \equiv \frac{\Delta t_{\text{new}}}{\Delta t_{\text{old}}} = \frac{\Delta t_{\text{new}}}{k} \quad (6)$$

(6) 式のうち  $k$  は  $t_{n+1} - t_n$  であり、 $\Delta t_{\text{new}}$  は未知である。この  $\eta_k$  を、  
 $E_{ij}^+$  を用いて計算する。 $E_{ij}^+$  に対応する  $\eta_k$  を  $\eta_{ij}^+$  と名づけ、 $\eta_{ij}^+$  を次式により計  
算する。

$$E_{ij}^+ \cdot (\eta_{ij}^+)^{i+1} = \frac{A^j \eta_{ij}^+ k}{T} \quad (7)$$

ここで、 $T$  は全シミュレーションタイム、 $A^j$  は種  $j$  についてシミュレーションタ  
イム  $T$  の間に許される誤差量で、特定すべき量。(7) によってすべての種  $j$  に対し  
て計算した  $\eta_{ij}^+$  のうち最小のものを  $\eta_{ij}$  とする。すなわち、

$$\eta_{ij} \equiv \min_{j \in J} \eta_{ij}^+ \quad (8)$$

である。この  $\eta_{ij}$ 、 $1 \leq j \leq 6$  のうち最大のを  $\eta_{i-}$  とすると、 $i$  が新しい次数  
 $k_{\text{new}}$  であり、 $\eta_{i-} \cdot k$  が新しいタイムステップ  $\Delta t_{\text{new}}$  となる。

(2)、(4) 式の係数  $\alpha_i$ 、 $\beta_i$  は  $k$  次の Lagrange 内挿公式の係数から計算  
できる。

\* Brayton, R. K., F. G. Gustavson and G. D. Hachtel (1972) :

A new efficient algorithm for solving differential-algebraic systems using implicit backward differentiation formulas. Proceedings of the IEEE., 60, 98-108.



## 第Ⅱ編

地球規模の大気汚染

—— COとCH<sub>4</sub>のGlobal Transport Model——

## 第1章 緒言

一酸化炭素 ( $\text{CO}$ , Carbon monoxide) は、最も量の多い大気汚染物質としてよく知られているが、都市スケールでの大気汚染 (時間的には1~2日) では、普通反応にはほとんど関与しない不活性な物質として扱われる。すなわち、都市域では自動車排ガス等、燃料の不完全燃焼に伴う人工のものが最大の  $\text{CO}$  源で、 $\text{CO}$  の反応や吸着などのプロセスは、その濃度変化に影響を与えないし、他の種に対して何も影響しないものと見なされている。(  $\text{CO}$  の存在が光化学スモッグの反応を促進するといわれるが、オレフィンやアロマトリックス等の反応的な種が量的にも多く存在する都市大気においては、 $\text{CO}$  の反応面の効果は、ほとんど無視できるといわれるを得ない。)

しかし、地球規模 (global scale) で考えるとき、 $\text{CO}$  の化学反応はきわめて重要な意味を持つ。 $\text{CO}$  の収支 (budget) は、 $\text{CO}$  の生成量、減少量ともに大気中での化学反応が最大のものと、現在では考えられている。メタン ( $\text{CH}_4$ , methane) とヒドロキシルラジカル ( $\text{OH}$ , hydroxyl radical) の反応で始まる  $\text{CH}_4$  の酸化反応が、 $\text{CO}$  の源として大変大きい (人工源をしのぐ程) と認識されはじめたのは極く最近のことに属する。最初に可能性を指摘したのは Lervy (1971)<sup>(1)</sup> で、以来多くの人により研究された。その他大気中の  $\text{CO}$  の海や陸との相互作用についても、研究が進められている。たとえば、対流圏での  $\text{CO}$  と  $\text{CH}_4$  の収支は Fig. 1-1 (Peters and Chameides 1978)<sup>(2)</sup> のプロセスで決まると考えられるが、個々のプロセスの数式モデル化が可能なほどに、観測データが積み重ねられてきている。

このような状況のもとで、一酸化炭素、メタンの地球規模の三次元分布を計算することが可能となってきた。これらの物質のグローバルな三次元濃度分布を計算するモデルは、次の点で意味を持つ。

- (1) 人工の  $\text{CO}$  源が伸びれば、それがグローバルな濃度分布にどう影響するかを知ることができる。
- (2)  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  の濃度は、大気中の  $\text{OH}$  ラジカルの濃度をコントロールする重要な要因の一つである。 $\text{OH}$  ラジカルは、 $\text{SO}_2$  や  $\text{CH}_x$ 、 $\text{ClyF}_x$ 、 $\text{CH}_x\text{Br}_y$  など

汚染物質一般を消費する重要な化学種で (Davis et al.<sup>(3)</sup>, Chameides et al.<sup>(4)</sup> Wofsy<sup>(5)</sup> 等), CO, CH<sub>4</sub> のグローバルな三次元分布の計算は、OH ラジカルの濃度分布を知る上で重要である。

CO のグローバルな三次元分布を計算する試みは、Kwok et al. (1971)<sup>(6)</sup>, Peters et al. (1978)<sup>(7)</sup> によって始められた。Kwok ら (1971)<sup>(6)</sup> による仕事は、CO-CH<sub>4</sub> の化学反応項を含んでおらず、しかも鉛直方向にはわずか二層のモデルである。また、Peters ら (1978)<sup>(7)</sup> のモデルは、CO-CH<sub>4</sub> の反応モデルを含んでおり、鉛直方向には 5 層のモデルがあるが、地球の地形 (topography) や圏界面高度 (tropopause height) の緯度による変化を考慮していない。本稿では、(i) 新しい反応速度定数を含む CO-CH<sub>4</sub> 系の反応モデルを展開し、(ii) 地表および圏界面における境界条件を定式化、(iii) topography および tropopause height の変化を含み、(iv) 鉛直方向に不等間隔の 8 層からなるモデルを開発する。さらに、(v) 数値計算に time splitting と一次元有限要素法 (FEM, Finite Element Method) を組み合わせた方法を提案し、使用する。

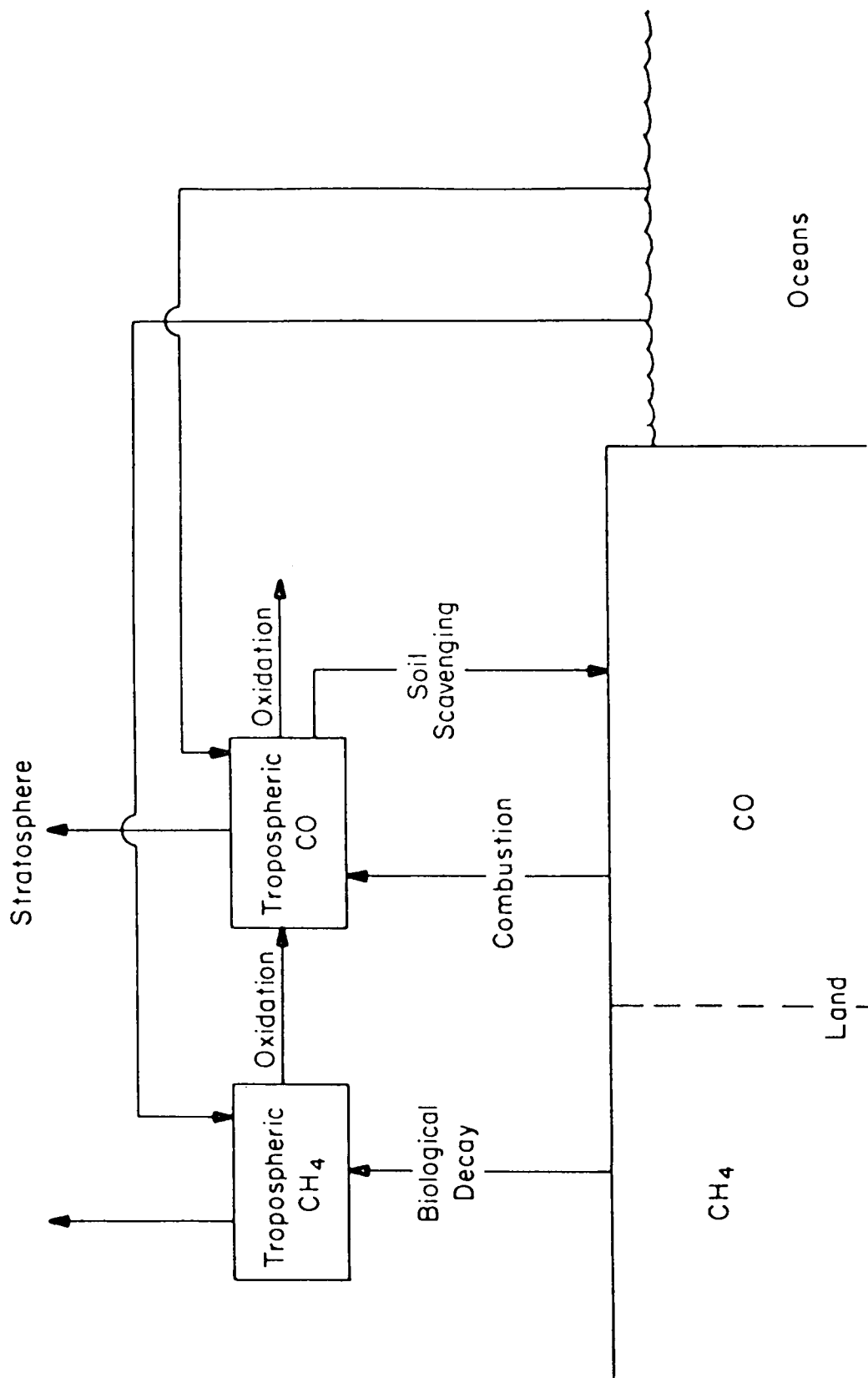


Fig.1-1-1. Schematic flow chart of the tropospheric CO and CH<sub>4</sub>.

## 第1章 参考文献

- (1) Levy, H. Jr. (1971) : Normal atmosphere : large radical and formaldehyde concentration predicted. Science, 173, 141 - 143.
- (2) Peters, L. K. and W. L. Chameides (1978) : The chemistry and transport of methane and carbon monoxide in the troposphere. Adv. Env. Sci. Engng. in press.
- (3) Davis, D. D., W. Heaps, and T. McGree (1976) : Direct measurements of natural tropospheric levels of OH via an aircraft borne tunable dye laser. Geophys. Res. Lett., 3, 331 - 333.
- (4) Chameides, W. L., S. C. Liu, and R. J. Cicerone (1977) : Possible variations in atmospheric methane. J. Geophys. Res., 82, 1975 - 8.
- (5) Wofsy, S. C. (1976) : Interactions of  $\text{CH}_4$  and CO in the earth's atmosphere. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 4, 441 - 469.
- (6) Kwok, H. C. W., W. E. Langlois and R. A. Ellefsen (1971) : Digital simulation of the global-transport of carbon monoxide. IBM J. Res. Develop. January, 3 - 9.
- (7) Peters, L. K. and A. A. Jouvanis (1978) : A three-dimensional model of the transport and chemistry of  $\text{CH}_4$  and CO in the troposphere - I. Model description and development. Submitted to Atmos. Environ.

## 第2章 基礎モデル

### 第1節 乱流下での反応を伴う拡散方程式(球座標)

#### 1-1 定式化

ここでは、乱流下での反応項を含む大気拡散方程式を球座標を使って表わす。大気は非圧縮性流体であるとする。流体中に含まれる種Aに関する質量保存則 (the law of mass conservation) は次式であらわされる (たとえば Bird et al. 1961<sup>(1)</sup>)。

$$\frac{\partial C X_A}{\partial t} + \nabla \cdot N_A = R_A \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-1)$$

ここに、 $C$ は空気の密度 ( $\text{kmole}/\text{m}^3$ )、 $X_A$ は種Aのモル分率、 $R_A$ は反応項を表す。また  $N$ は種Aの質量流束 (mass flux) で、(2-2)式であらわせる。

$$N_A = -C D_{AB} \nabla X_A + X_A C \psi \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-2)$$

添字Bは空気を表し、 $D_{AB}$ は空気中での種Aの分子拡散係数である。また、 $\psi$ は流速を示す。(2-2)式を(2-1)式に代入し整理すると(2-3)式を得る。

$$\frac{\partial C X_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C X_A \psi) = \nabla \cdot (C D_{AB} \nabla X_A) + R_A \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-3)$$

次に、乱流のもとで現実的に計算し得る式を導く。まず、(2-3)式に含まれる各量を平均値とその変動項に分ける。

$$\left. \begin{aligned} X_A &= \langle X_A \rangle + X_A' \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \\ \psi &= \bar{\psi} + \psi' \\ &= (\bar{u} + u')\bar{i} + (\bar{v} + v')\bar{j} + (\bar{w} + w')\bar{k} \end{aligned} \right\} \quad (2-4)$$

ここで、Seinfeld 流に平均値記号  $\bar{\phantom{x}}$  と  $\langle \phantom{x} \rangle$  を区別すれば、 $\bar{v}$  は平均流速を表し、普通、時間的、空間的に平均して得られ、一方、 $\langle x_A \rangle$  は乱流  $x$  のもとでの無限回の仮想的拡散実験に関する母集団平均を表す。また、 $x'_A$ ,  $u$  等は変動項を示す。さらに、空気の密度  $C$  は、この乱流によって乱されないとする。(2-4) 式を (2-3) 式に代入し、両辺の母集団平均をとると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (C \langle x_A \rangle \bar{v}) + \nabla \cdot (C \langle x'_A u' \rangle) \\ = \nabla \cdot (C D_{AB} \nabla \langle x_A \rangle) + \langle R_A (\{ \langle x_A \rangle + x'_A \}, A = \text{CO}, \text{CH}_4) \rangle \\ A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-5) \end{aligned}$$

を得る。(2-5) 式で  $\langle x'_A u' \rangle$  項と、反応項に含まれる変動項の扱いが問題となる。未知量  $\langle x'_A u' \rangle$  に関して成り立つ式がさらに高次の "closure", たとえば  $\langle x'_A u' v' \rangle$ ,  $\langle x'_A u' w' \rangle$  等を含み、開いた方程式系をいつまでも作れないので、乱流に関する "closure problem" と呼ばれている。さて、この問題を解決するのにいはいは K 理論が用いられる (たとえば Seinfeld 1975<sup>(2)</sup>)。よく知られているように、これは (2-5) 式の乱流フラックス  $\langle x'_A u' \rangle$  を平均濃度  $\langle x \rangle$  のグラディエントで表し、分子拡散によるフラックスとアナロジカルな形を持たせるものである。これによって、未知量  $\langle x'_A u' \rangle$  を取り除く。一方、Donaldson (1973)<sup>(5)</sup>, Lewellen ら (1976)<sup>(4)</sup> は、三次の項を二次の項の関数として表し、K 理論を用いたときには、 $\langle x_A \rangle$  の関数として扱われる二次の "closure"  $\langle x'_A u' \rangle$  をも 1 つの未知数として含むモデル (higher closure model) を用いた。Lewellen ら (1976)<sup>(4)</sup> は、この higher closure model が eddy-viscosity model (K 理論) よりも合理的であることを主張しているが、より多くの計算量が必要なことから、本研究での問題を扱う方法としては現実的でなく、ここでは普通に使用される K 理論を用いる。

次に、反応項  $\langle R_A (\{ \langle x_A \rangle + x'_A \}, A = \text{CO}, \text{CH}_4) \rangle$  について、反応速度式が非線形の場合には、乱流フラックス  $\langle x'_A u' \rangle$  などと同じく、たとえば  $x_1 + x_2 \rightarrow$

Productsという二次反応を考えると、 $\langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle$ という平均濃度に対する項の他に、 $\langle x'_1 x'_2 \rangle$ という乱れによる項があらわれる。普通は、平均濃度項 $\langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle$ にくらべて変動項 $\langle x'_1 x'_2 \rangle$ が小さいという仮定のもとに、変動項を無視して扱われる。このような仮定は、必ずしも正しくなく、Donaldsonら(1972)<sup>(3)</sup>は、乱流フラックスの場合と同じく二次のモーメント $\langle x'_1 x'_2 \rangle$ までを含めるモデル(三次以上の項は無視して“closure problem”を解決する)により、 $\langle x'_1 x'_2 \rangle$ 項の平均濃度 $\langle x_1 \rangle$ 、 $\langle x_2 \rangle$ のダイナミックスに及ぼす影響を検討した。またLamb(1973)<sup>(6)</sup>は $\langle x'_1 x'_2 \rangle$ が無視できる条件を調べた。以上の問題を含みながらも、大きな計算領域を持つ実際のシミュレーションにおいては、計算上の問題から、反応速度式は平均濃度のみを用いた形であらわさざるを得ない。

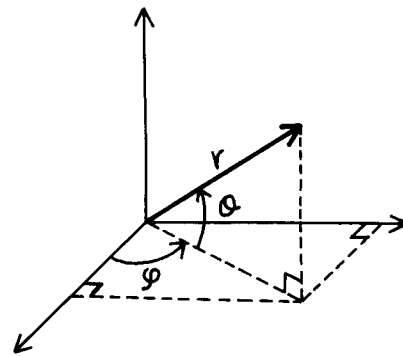


Fig.2-1. Spherical coordinates.

以下に、本研究に用いられる式を導くために、上述の事柄に関して三つの仮定を置く。また、球座標としてFig.2-1を用いるものとする。

#### (1) K理論の使用

乱流フラックス $C \langle x'_A v' \rangle$ は、次の要素を持つが、これにK理論を適用する。

$$C \langle x'_A v' \rangle = (C \langle x'_A u' \rangle, C \langle x'_A v' \rangle, C \langle x'_A w' \rangle)^T$$

この $C \langle x'_A v' \rangle$ を平均濃度のグラディエント $\nabla \langle x_A \rangle$ と結びつけるわけであるが、二つのベクトルの方向は必ずしも一致しないので、一般K理論によれば乱流フラックスの要素は次のように書かなければならない。(たとえば Seinfeld 1975<sup>(2)</sup>)

$$C \langle x'_A u' \rangle = -C E_1 \cdot \nabla \langle x_A \rangle$$

$$C \langle x'_A v' \rangle = -C E_2 \cdot \nabla \langle x_A \rangle$$



$$C \langle x_A' w' \rangle = -C E_3 \cdot \nabla \langle x_A \rangle$$

ここで、

$$\nabla \langle x_A \rangle = \left( \frac{1}{r \cos \theta} \frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial \varphi}, \frac{1}{r} \frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial \theta}, \frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial r} \right)^T$$

また、渦拡散係数テンソル (eddy diffusivity tensor)  $E$  は、

$$E = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\varphi\varphi}, \varepsilon_{\varphi\theta}, \varepsilon_{\varphi r} \\ \varepsilon_{\theta\varphi}, \varepsilon_{\theta\theta}, \varepsilon_{\theta r} \\ \varepsilon_{r\varphi}, \varepsilon_{r\theta}, \varepsilon_{rr} \end{pmatrix}$$

となる。 $E$  は 2 階対称テンソルであり、適当な座標変換により対角行列に変換し得るが、この行列の要素は、通常、時間および空間の関数であり、全計算領域にわたってこの行列を対角行列に変換するような一つの座標系はない。したがって、普通行なわれているように、 $E$  を対角要素の極めて優越した行列とみなして、非対角要素を 0 と考える。すなわち、

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\varphi\varphi} & & 0 \\ & \varepsilon_{\theta\theta} & \\ 0 & & \varepsilon_{rr} \end{pmatrix}$$

とする。

(2) 反応速度式は、平均濃度  $\langle x_A \rangle$  のみであらわされるとする。すなわち、

(2-5) 式の反応項を次のように仮定する。

$$\langle R_A(\{ \langle x_A \rangle + x_A' \}, A = \text{CO}, \text{CH}_4) \rangle = R_A(\{ \langle x_A \rangle \}, A = \text{CO}, \text{CH}_4)$$

先に述べたように、Lamb (1973)<sup>(6)</sup>は、この式が成立する条件を、同一種類の気体の二分子反応という簡単な場合について導いた。それらの条件は、次のようにまとめられる。

(i) 反応の特性時間が、乱れによる輸送の特性時間にくらべてずっと長いこと。

反応の特性時間とは、たとえば、半減期と考えることができる。二次以上の反応では、これは反応速度定数のみならず濃度の関数でもある。また、乱れによる輸送の特性時間は、その乱流場におけるいかなる渦も、その特性を、それを越えて保てないような限界の時間である。

(ii) 平均濃度場の特性長さ、および特性時間が乱流輸送のそれにくらべて大きいこと。

この研究で導く CO-CH<sub>4</sub> 系反応モデルは、たくさんの種を含んだ複雑なシステムであり、上記の条件がそのまゝあてはまるものではないが、CO-CH<sub>4</sub> 化学反応プロセスは、明らかに乱流輸送の特性時間よりもはるかに長い特性時間を持つ。

(3) 分子拡散係数は渦拡散係数にくらべて無視し得る。

以上、3つの仮説のもとに (2-5) 式は (2-6) 式に変形される。

$$\frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (C \langle x_A \rangle \bar{v}) = \nabla \cdot (C E \nabla \langle x_A \rangle) + R_A(\{ \langle x_A \rangle \}, A = \text{CO}, \text{CH}_4) \\ A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-6)$$

(2-6) 式左辺を変形して、(2-6') 式を得る。

$$C \frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial t} + C \bar{v} \cdot \nabla \langle x_A \rangle + \langle x_A \rangle \left( \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C \bar{v}) \right) \\ = \nabla \cdot (C E \nabla \langle x_A \rangle) + R_A(\{ \langle x_A \rangle \}, A = \text{CO}, \text{CH}_4) \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-6')$$

(2-6') 式に大気の連続の式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C \bar{v}) = 0$$

を適用し、両辺を  $C$  で除すことにより (2-7) 式を得る。

$$\frac{\partial \langle x_A \rangle}{\partial t} + \bar{U} \cdot \nabla \langle x_A \rangle = \frac{1}{C} \nabla \cdot (C E \nabla \langle x_A \rangle) + \frac{1}{C} R_A(\{ \langle x_A \rangle \}), \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4$$

$$A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-7)$$

(2-7) 式は、Fig. 2-1 の球座標を用いて (2-7') 式のように表される。ただし、平均値記号  $\langle \rangle$  および  $\bar{\phantom{x}}$  をはすし、 $E_{\varphi\varphi}$ ,  $E_{\theta\theta}$ ,  $E_{rr}$  をそれぞれ  $E_{\varphi}$ ,  $E_{\theta}$ ,  $E_r$  とする。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial x_A}{\partial t} + \frac{u}{r \cos \theta} \frac{\partial x_A}{\partial \varphi} + \frac{v}{r} \frac{\partial x_A}{\partial \theta} + w \frac{\partial x_A}{\partial r} \\ &= \frac{1}{C} \left\{ \frac{1}{r^2 \cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (E_{\varphi} C \frac{\partial x_A}{\partial \varphi}) + \frac{1}{r^2 \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\cos \theta E_{\theta} C \frac{\partial x_A}{\partial \theta}) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 E_r C \frac{\partial x_A}{\partial r}) + R_A(\{ x_A \}), A = \text{CO}, \text{CH}_4 \right\} \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-7') \end{aligned}$$

## 1-2 渦拡散係数 (Eddy diffusivity)

渦拡散係数を推定するためのいくつかのモデルを概括する。

### 1-2-1 鉛直方向渦拡散係数 (Vertical eddy diffusivity) $K_v$

地上からの観測が難しいため、大気中での  $K_v$  推定のためのトレーサー実験は数が少ない。また、 $K_v$  に関する一つの特徴は、大気温度成層に由来する大気安定度がおの大きさを左右することである。それで、特に対流圏の下層部（たとえば「プラネタリー境界層」）では、 $K_v$  推定モデルに大気温度成層の効果が含まれていなければならない。以下に、トレーサー実験からの推定値、 $K_v$  モデルのレビューおよび本研究で用いられる  $K_v$  モデルについて述べる。

#### 1-2-1-1 実測例

Bauer (1974)<sup>(7)</sup> は、いくつかのトレーサー実験の結果をまとめた。トレーサー放出後の時間  $t$  と、その時のトレーサー雲の平均巾  $\sigma_z$  の実測値から、

$$\sigma_z^2 = 2K_v t$$

の仮定を用いて  $K_v$  を推定しているが、そのオーダーは高度ごとに大体次のようにまとめられる。

対流圏低部 高度  $< 1 \text{ Km}$

$$10^{-2} \text{ m}^2/\text{s} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$$

対流圏中部 (Bauer 1974<sup>(7)</sup> によってまとめられたもののうち、他に利用できるものがなく、高度  $2 \text{ Km}$  以下での実験を対流圏中部の部類に入れた。)

$$1 \text{ m}^2/\text{s} \sim 10^2 \text{ m}^2/\text{s}$$

成層圏低部

$$5 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s} \sim 1 \text{ m}^2/\text{s}$$

限られたデータから得られたものではあるが、対流圏低部で  $K_v$  値が広くバラついていることは、この部分で地面が熱のソースおよびシンクとして働くことによって作り出される複雑な温度成層が存在すること、また、地表の多様な粗度が寄与していることを意味している。

対流圏の中部では、温度成層はほぼ中立状態とみなせる。上記の  $K_v$  値は比較的狭い範囲にあり、それほど変動しない  $K_v$  値を推測させる。成層圏は、第1編の Fig. 2-1 からわかるように、高度とともに温度が上昇する大変安定な温度成層を持ち、したがって  $K_v$  値は大変小さい。

# 1-2-1-2 $K_v$ の鉛直プロファイルを与えるモデル

地球大気化学の分野で、反応を含む鉛直方向一次元、あるいは二次元拡散の研究（たとえば、Chang 1974<sup>(8)</sup>, Crutzen & Isaksen 1975<sup>(9)</sup>, Wofsy 1976<sup>(10)</sup>, Hunten 1974 - Luther et al. 1976<sup>(11)</sup> より取った - , Stewart & Hoffert 1975<sup>(12)</sup>）に、いくつかの  $K_v$  鉛直プロファイルが用いられている。Fig. 2-2 にそれらの例を示す。ほとんどすべてのプロファイルが対流圏 (troposphere) において  $K_v$  を定数としている。その理由は、それらの研究が対流圏よりもさらに高い成層圏などでの現象解析を

目的としていること、また、遷移状態ではなく定常状態の式を扱っていること、したがって式の中のパラメーターなどは、長期間の平均値を用いることが妥当であると考えられること等であらう。Fig. 2-2 で対流圏の  $K_v$  として  $5 \text{ m}^2/\text{s}$  ,

$10 \text{ m}^2/\text{s}$  ,  $20 \text{ m}^2/\text{s}$

等が用いられている。

これらの一様分布は、

粗い近似としては許されると考える。（後章のテスト計算では、このような一様分布を用いている。）しかし、時間変化する風の場合、温度場を用いる遷移状態の計算では、前項でも述べたように、温度成層等を反映するプロファイルが使われるべきである。

接地境界層 (surface Layer,  $50 \sim 100 \text{ m}$ ) およびプラネタリー境界層 (planetary boundary Layer,  $300 \sim 500 \text{ m}$ ) での  $K_v$  モデルが、Monin

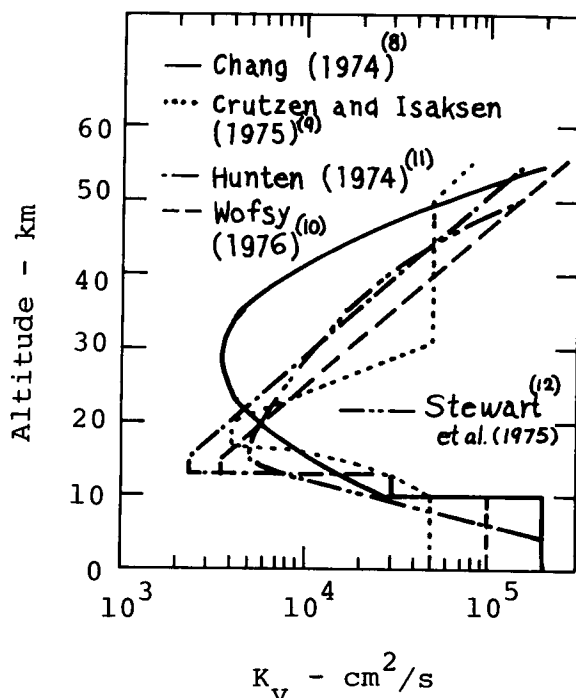


Fig.2-2.  $K_v$  profiles that have been used by various investigators.

& Obukhov (1954)<sup>(13)</sup>の接地境界層に対する提案以来, いくつか出されている。多くは, Monin & Obukhov 長さ  $L$  を基準にして, 地表からの高度  $z$  をいくつかに分類し, それぞれの高度に対して  $K_v$  を摩擦速度 (friction velocity)  $u_*$ , コリオリ定数 (Coriolis constant)  $f$ , 無次元長さ  $z/L$  等の関数として表すものである。たとえば, 接地境界層に対して Yordanov (1968)<sup>(14)</sup> のモデル, 接地およびプラネタリー境界層に対して Blackadar (1962)<sup>(15)</sup> のモデルがある。Blackadar (1962)<sup>(15)</sup> のモデルは, Welch ら (1978)<sup>(16)</sup> によって, 大気汚染 (たとえばエアロゾル量の増加) による熱輻射の変化と, 温度や流れ場の変化の相互作用を研究する二次元計算 (鉛直方向の計算領域  $0 \sim 3 \text{ km}$ ) に用いられた。さて, 他に実際のシミュレーションに用いられたモデルとして, Eschenroeder と Martinez (1969)<sup>(17)</sup> によって開発され, 彼ら自身および Reynolds ら (1973)<sup>(18)</sup> によって Los Angeles 地区の光化学スモッグに係る三次元計算 (鉛直方向  $0 \sim 1 \text{ km}$  未満) に用いられたものがある。それを以下に示す。

$$\begin{aligned}
 & [4.17 \times 10^{-2} g(z, y, t) - 1.29] \rho + 0.515 \text{ m}^2/\text{s} & 0 \leq \rho \leq 0.4 \\
 & g(z, y, t) / 60 & \text{m}^2/\text{s} & 0.4 \leq \rho < 0.8 \\
 & [2.575 - 8.333 \times 10^{-2} g(z, y, t) \rho + 8.333 \times 10^{-2} g(z, y, t) \\
 & - 20.6 & \text{m}^2/\text{s} & 0.8 \leq \rho \leq 1
 \end{aligned}$$

ここで,  $g(z, y, t) = 0.85(u^2 + v^2)^{\frac{1}{2}} + 232$ ,  $\rho$  は鉛直方向無次元高度である。このモデルは, 実測データを整理して半経験的に求められたもので, 鉛直方向の温度成層や風のせん断 (wind shear) の効果を適当な形で含んでいない, という欠点を持つ。

次に, NCAR (National Center for Atmospheric Research), Boulder, Colorado で開発された General Circulation Model (たとえば, Washington & Williamson, 1977<sup>(19)</sup>) に含まれている  $K_v$  モデルの概略を Table 2-1 に示す。このモデルは対流圏から成層圏低部にわたって使用されるもので, このモデルにより生成した  $K_v$  プロファイルの例を Fig. 2-3 に示す。Fig. 2-3

Table 2-1.  $K_V$  model in G.C.M. (e.g. Washington & Williamson 1977<sup>(19)</sup>)

---


$$K_V = d_k \left\{ A_1 + A_2 [1.0 - \exp\{A_3 (\frac{\partial \theta}{\partial z} - \gamma_{CG})\}] \right\} \text{ m}^2/\text{sec}$$

if  $\frac{\partial \theta}{\partial z} \leq \gamma_{CG}$  (unstable, neutral and slightly stable)

$$K_V = d_k \left\{ A_1 / [1.0 + A_4 \cdot R_i] + A_5 \right\} \text{ m}^2/\text{sec}$$

if  $\frac{\partial \theta}{\partial z} > \gamma_{CG}$  (stable)

where

$$d_k = (z_{k+1/2} - z_{k-1/2}) / \text{MAX}_{ij} (z_{k+1/2} - z_{k-1/2})$$

$$d_0 = (z_{1/2} - z_B) / \text{MAX}_{ij} (z_{1/2} - z_B)$$

$$A_1 = 10 \text{ m}^2/\text{sec}$$

$$A_2 = 100 \text{ m}^2/\text{sec}$$

$$A_3 = 1.2 \times 10^5 \text{ cm}/^\circ\text{K}$$

$$A_4 = 40.0$$

$$A_5 = \begin{cases} 2.0 \text{ m}^2/\text{sec} & \text{for } k=0 \\ 0.1 \text{ m}^2/\text{sec} & \text{for } k>0 \end{cases}$$

$$A_6 = 10^{-12}$$

Richardson number

$$R_i = \frac{(g/T) [(\partial \theta / \partial z) - \gamma_{CG}]}{(\partial u / \partial z)^2 + (\partial v / \partial z)^2 + A_6}$$

$$\gamma_{CG} = \begin{cases} 5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}/\text{cm} & \text{at } z_B \\ 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}/\text{cm} & \text{elsewhere} \end{cases}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^{R/c_p} \left( \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{g}{c_p} \right) \text{ } ^\circ\text{K}/\text{cm}$$

$z_B$  ; surface level

---

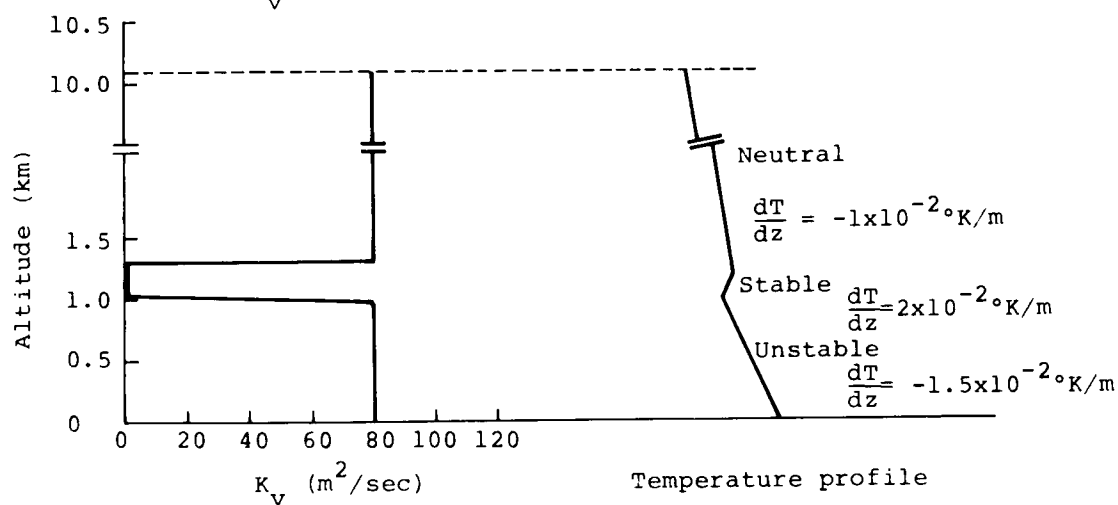
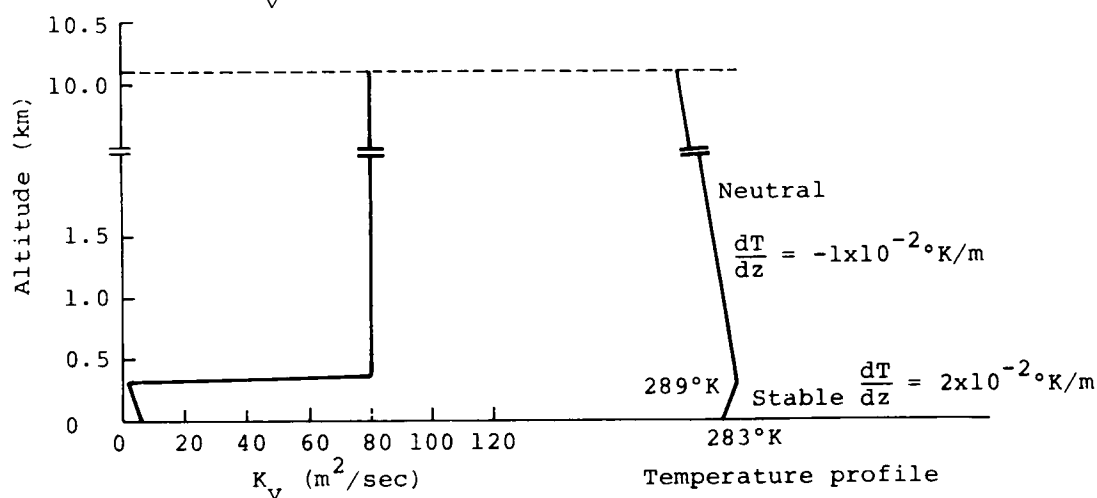
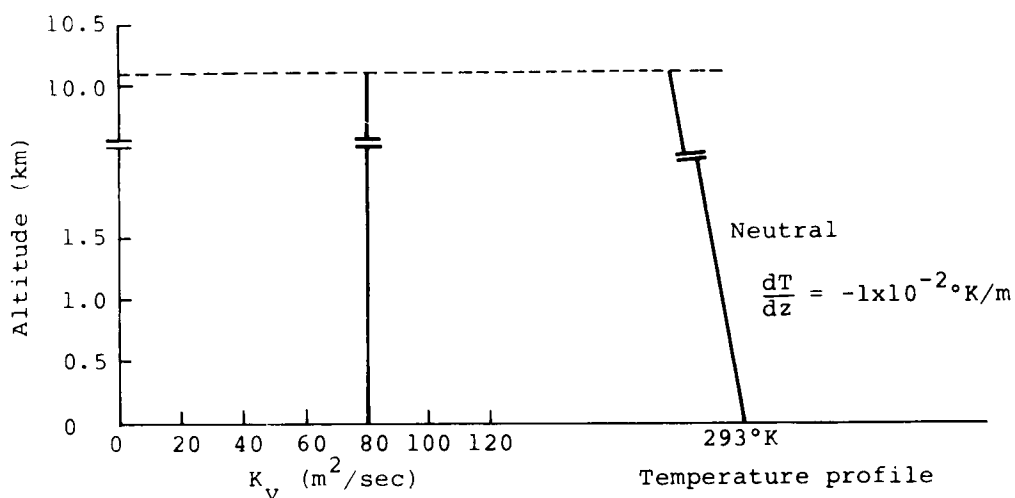


Fig.2-3. Examples of  $K_V$  profiles generated by  $K_V$  model of G.C.M.



の結果は、前項の観測例で述べた各高度での  $K_v$  値の特性を、かなりうまくあらわしていると考えられる。しかし、 $CO$ （特に、人工源より放出された  $CO$ ）の大気中での輸送プロセスにおいて、対流圏低層部（たとえば planetary boundary layer）の役割が大変重要であると考えられるので、鉛直方向  $CO$  輸送のダイナミックスを捕えるために、この部分でのより詳細なプロファイルが望ましい。

三番目のモデルは、最近、Carmerichael (1978)<sup>(20)</sup> によって U. S. A. 東部地区を対象として  $SO_2$  の地域間輸送 (regional transport; diffusion, reaction, deposition などのプロセスを含む) のシミュレーションに用いられたものである。このモデルは、Myrup と Ranzieri (1976)<sup>(21)</sup> により開発されたもので、Monin-Obukhov 長さ  $L$  を指標とするものであり、プラネタリー境界層で適用される。

$$L = \frac{-\rho \hat{c}_p T_o u_*^3}{K g \bar{q}}$$

ここで、 $\rho$  は空気密度、 $\hat{c}_p$  は定圧比熱、 $T_o$  は地表での温度、 $u_*$  は摩擦速度、 $K$  はカルマン定数 (0.41)、 $g$  は重力加速度、 $\bar{q}$  は鉛直方向の平均乱流熱フラックス  $\bar{q} = \rho \hat{c}_p \overline{u_3 \theta'}$  である。

このモデルの概略を Table 2-2a, b, c に示す。 $K_v$  を推定するための手順は、次の二つにまとめられる。

- (i) Pasquill の安定度クラス、粗度長さ  $Z_o$ 、地表での蒸発速度 (evaporation rate) に基づいて、Monin-Obukhov の長さを推定する。
- (ii) Table 2-2a から、 $Z/L$  をパラメータとしてあらわされている  $K_v$  を計算する。

### 1-2-1-3 最終 $K_v$ モデル

対流圏における  $CO-CH_4$  のグローバルな輸送問題では、鉛直方向計算領域は地表から圏界面 (tropopause) にまでおよび、圏界面高度は 8000 m から 18000 m まで変化する。そこで、この広い範囲をカバーするため、 $K_v$  モデルは前項で述べたいくつかのモデルを組み合わせたものとした。次のようである。

Table 2-2a. Summsry of eddy-diffusivity model  
(Carmeichael, 1978<sup>(20)</sup>)

1. Stable conditions ( $L > 0$ )

$$a) \ z \leq L \quad K_V = \kappa u_* z / \phi(z/L) \quad (1)$$

$$\phi(z/L) = 1 + 4.7 \ z/L \quad (2)$$

$$u_* = \kappa u_{zw} / [\ln(z_w/z_0) + \frac{4.7}{L}(z_w - z_0)] \quad (3)$$

$$z \geq L \quad K_V = \kappa u_* L \quad (4)$$

$$b) \ 1.1 \cdot H^* \leq z \leq H^I, \ z = z - 1.1H^*$$

$$z \leq L \quad \text{use equations (1), (2) and (3)}$$

$$z \geq L \quad \text{use equation (4)}$$

$$\text{all cases } K_H = 6K_V$$

2. Unstable conditions ( $L < 0$ )

$$a) \ z \leq -5L \quad K_V = u_* z / \phi(z/L) \quad (1)$$

$$(z/L) = (1 - 15z/L)^{-0.25} \quad (5)$$

$$z \geq -5L \quad K_V = 0.5(-0.4z/\kappa L)^{1/3} u_* z \quad (6)$$

$$u_* = \kappa u_{zw} \left\{ \ln \left[ \frac{(1-15z_w/L)^{1/4} - 1}{(1-15z_w/L)^{1/4} + 1} \right] + 2 \tan^{-1} (1-15z_w/L)^{1/4} \right. \\ \left. - \ln \left[ \frac{(1-15z_0/L)^{1/4} - 1}{(1-15z_0/L)^{1/4} + 1} \right] - 2 \tan^{-1} (1-15z_0/L)^{1/4} \right\}^{-1} \quad (7)$$

$$b) \ 0.1H^* \leq z \leq 1.1H^*$$

$$K_V = K_V \cdot (1.1 - z/H^*) \quad (8)$$

$$\text{all cases } K_H = 2K_V$$

3. Neutral conditions ( $L=0$ )

$$u_* = \kappa u_{zw} / \ln(z_w/z_0) \quad (9)$$

$$a) \ z \leq 0.1 \kappa u_* / f \quad L = -10^{-5} m \quad \text{use equations (1) and (2)}$$

$$z \geq 0.1 \kappa u_* / f \quad K_V = \kappa u_* (0.1 u_* / f) \quad (10)$$

Table 2-2a. (continued)

b)  $H^I > 0$  and  $z > H^I$ ,  $z = z - H^I$

$z \leq 0.1\kappa u_* / f$   $L = -10^{-5} \bar{m}$  use equations (1) and (2)

$z \geq 0.1\kappa u_* / f$  use equation (10)

all cases  $K_H = K_V$

N.B.  $H^*$  ; depth of mixing layer (m)

$H^I$  ; inversion height (m)

$u_{zw}$  ; wind speed at a known height  $z_w$  (m/s)

$L$  ; Monin-Obukhov length (m)

$\kappa$  ; Karmon constant 0.41

$f$  ; Coriolis parameter,  $f = 2\Omega \sin \theta$

$\Omega$  ; angular velocity of Earth's rotation

$\theta$  ; latitude

$z_0$  ; roughness length (m)

$u_*$  ; friction velocity (m/s)

Table 2-2b. Monin-Obukov length estimations from  
Myrup and Renzieri (1976) <sup>(21)</sup>

---

AH, BL*	$1/L = -0.06 + 0.0156 \ln(z_0)$
BM	$1/L = -0.035 + 0.0125 \ln(z_0)$
BH, CL	$1/L = -0.0126 + 0.008 \ln(z_0) - 0.00048 [\ln(z_0)]^2$
CM	$1/L = -0.0065 + 0.0046 \ln(z_0)$ $-0.000515 [\ln(z_0)]^2$
CH, DL	$1/L = -0.0011 + 0.00183 \ln(z_0)$ $-0.000463 [\ln(z_0)]^2$
DM	$1/L = 0.0$
DH, EL	$1/L = 0.000575 - 0.00097 \ln(z_0)$ $+0.000526 [\ln(z_0)]^2$
EM	$1/L = 0.00522 - 0.00436 \ln(z_0)$ $+0.00076 [\ln(z_0)]^2$
EH, FL	$1/L = 0.00986 + 0.0063 \ln(z_0) + 0.002 [\ln(z_0)]^2$ $+0.000094 [\ln(z_0)]^3$

---

\* first letter designates stability class A-F, A most unstable - F most stable, second letter is evaporation index, H - high surface evaporation, M - moderate, L-low.

Table 2-2c. Roughness heights for various surfaces  
from Myrup and Renzieri (1976)<sup>(21)</sup>

Type of surface	$z_0$ (cm)
smooth desert	0.03
grass (5-6 cm)	0.75
(4 cm)	0.14
alfalfa	2.72
wheat	22
corn	74
fir forest	283
city and use	
office	175
heavy density residential	370
light density residential	108
central business district	321

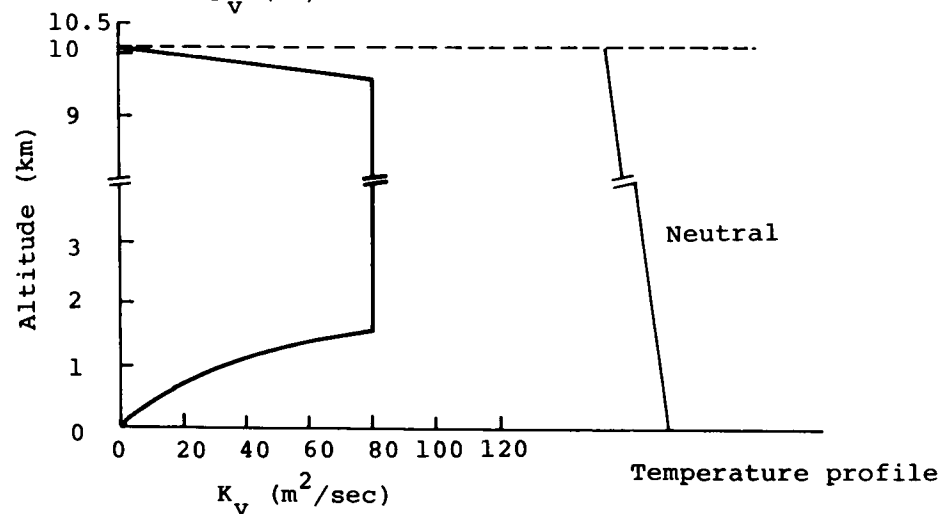
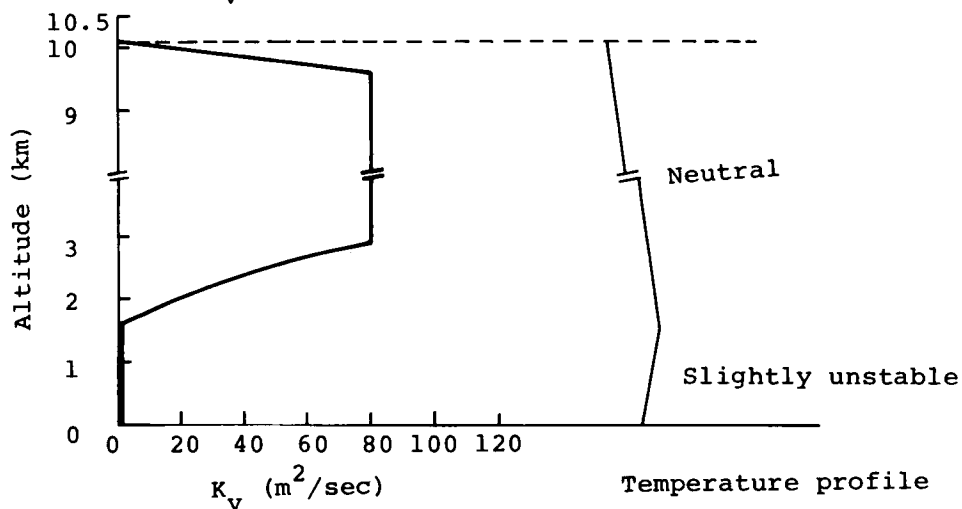
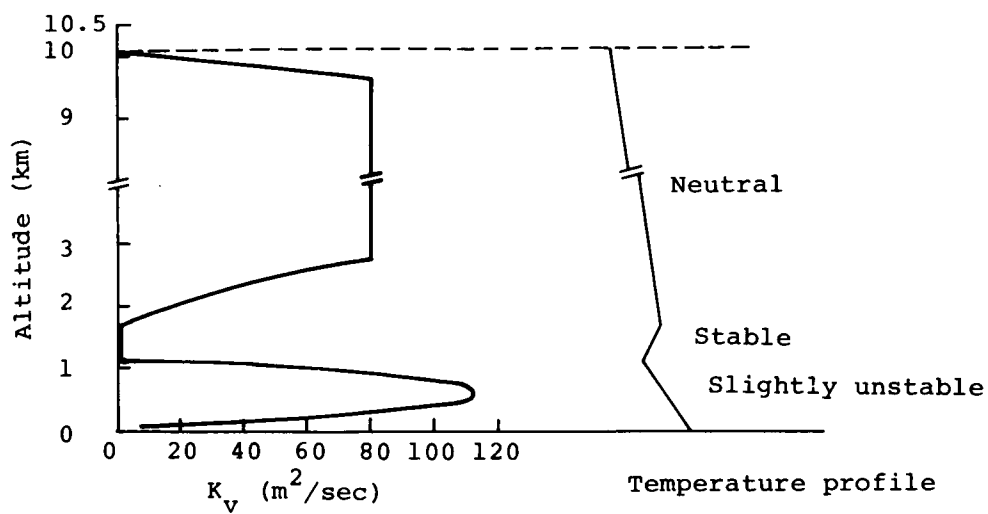


Fig.2-4. Examples of  $K_v$  profiles generated by final model.

2000 ~ 3000 m以下の高度に対して

Carmichael (1978)<sup>(20)</sup> によるものを使用。

2000 ~ 3000 m以上, 圏界面以下の高度に対して

General Circulation Model<sup>(19)</sup>に含まれているモデルで, 特に温度成層の中立状態 (neutral condition) を仮定したもの。

圏界面に対して

成層圏での  $K_v$  値と一致させるため,  $K_v = 0.5 \text{ m}^2/\text{s}$  という値を採用する。

この最終モデルによる  $K_v$  プロファイルの例を Fig. 2-4 に示す。

## 1-2-2 水平方向渦拡散係数 (Horizontal eddy diffusivity) $K_H$

### 1-2-2-1 実測例

Bauer (1974)<sup>(7)</sup> は, 大気中でのさまざまな高度 (プラネタリー境界層, 自由対流圏, 成層圏低部) におけるハフの拡散実験をまとめ, 水平方向渦拡散係数  $K_H$  が, はっきりした高度依存性を示さないこと, ハフの平均幅 (mean cloud width) に強く依存することを見いだした。Diffusivity の距離依存性については, Richardson (1926)<sup>(22)</sup> が最初に二粒子間の相互拡散 (relative diffusion) について研究し, 粒子間の平均二乗距離の変化率が, その平均二乗距離の  $2/3$  乗に比例することを経験的に見いだして以来, 小さなスケールの乱れに対してはこの Richardson の方則が成立することが多くの人によって (たとえば, G. K. Batchelor, G. I. Taylor, C. C. Lin ら) 理論的かつ実験的に証明された<sup>(23)</sup>。一方, Kao は (たとえば Kao, 1974<sup>(23)</sup>) 大気中の水平方向大規模拡散を研究し, 予想されるごとく, 大気中での大きなスケールの乱流拡散は一般に非等方性であること (すなわち, 子午線方向と緯線方向で異なる), および Richardson の指数値 ( $2/3$ ) とは異なる指数値をとることを指摘した。

Bauer (1974)<sup>(7)</sup> の結果は, 水平方向について子午線方向 (meridional

dispersion)と緯度方向(zonal dispersion)を区別していないが、拡散係数の travel time に対する依存性、パフの平均拡散幅に対する依存性をよく示している。Fig. 2-5 に Bauer による  $K_H$  と  $\sigma_h$  の関係を示す。

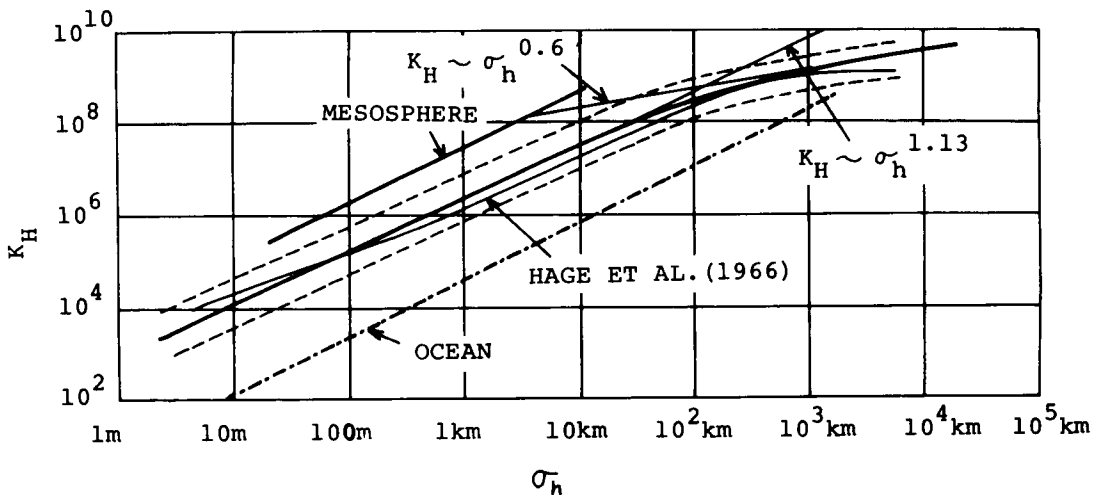


Fig.2-5. Horizontal eddy diffusivity  $K_H$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) as a function of mean cloud width  $\sigma_h$ . (Bauer 1974<sup>[7]</sup>)

#### 1-2-2-2 $K_H$ 推定モデル

Machta (1974)<sup>(24)</sup> は、グローバルスケールでの大気拡散計算における水平方向渦拡散係数  $K_H$  について、二つの提案があると指摘した。一つは、NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Geophysical Fluid Dynamic Laboratory, Princeton, N.J. でなされたもので、“サブグリッドスケールの水平方向拡散係数は、それをとりまく大きなスケールの流れの変形場 (deformation field) の絶対値に比例する” というものである。そして、比例定数は数値計算上の安定性を保って、しかも、できるだけ小さい任意定数とするというものである。二つめは、Machta (1974)<sup>(24)</sup> も使用しているもので、全計算領域にわたってすべてのスケールの流れを組み込むような一つの拡散係数値を用いるというものである。

初めの概念は、たとえば NCAR で開発された GCM (General Circulation



Model )でも使われている。GCMでの $K_H$ モデルは次のようである。<sup>(19)</sup>

$$K_H = 2 \ell_0^2 \ell^2 D$$

$$\text{ここで, } D = (D_T^2 + D_S^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$D_T = \frac{1}{a \cos \theta} \left[ \frac{\partial u}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \theta} (v \cos \theta) \right]$$

$$D_S = \frac{1}{a \cos \theta} \left[ \frac{\partial v}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial \theta} (u \cos \theta) \right]$$

この式はFig. 2-1と同じく、球座標上で定義されたもので、 $a$ は地球の中心から問題の格子点までの距離、 $\ell$ は格子点間距離( $\varphi$ ,  $\theta$ 両方向について同じとして)、 $\ell_0$ は変換係数で、上に述べたように数値計算上の安定を保ち、できるだけ小さい値と取るといことで、GCMでは0.1がとられている。

二番目の概念の例として、Machta (1974)<sup>(29)</sup>は、子午面内二次元計算において、 $K_H$ として一つの定数 $3 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いている。これは上記のごとく、すべてのスケールの渦を一つの拡散パラメータでパラメタライズするもので、移流項は含んでいない。Machtaの計算における水平方向格子間隔は約2200 Km (緯度で $20^\circ$ )である。

他に計算領域のやや小さな場合の例として、Carmeichael (1978)<sup>(20)</sup>は、U.S.A.の大西洋岸領域の $\text{SO}_2$ 拡散に対して、サブグリッドスケールの乱れをTable 2-2による $K_H$ を用いてパラメタライズした。 $K_H$ は $K_v$ にある定数をかけることによって計算されている。また、Reynoldsら (1973)<sup>(18)</sup>は、ロスアンゼルス地区の拡散においてサブグリッドスケールの運動を約 $50 \text{ m}^2/\text{s}$ という $K_H$ でパラメタライズした。彼らの計算における格子間隔は約3.2 Kmである。Fig. 2-5からは、このグリッドサイズに適した $K_H$ は $300 \text{ m}^2/\text{s}$ あたりと読みとれる。

### 1-2-2-3 最終 $K_H$ モデル

Machtaのように、すべての輸送プロセスを一つの拡散パラメータだけで表現するのは、あまりにも粗い近似であり、受け入れられない。また、サブグリッドスケールの乱れの効果を代表する  $K_H$  の推定法として上述の GCM に用いられているものは、 $\theta_0$  値の選定にやや任意性が残り、あえてこれを用いる必要性があると思えない。したがって本研究では、サブグリッドスケールの運動をパラメータライズするような  $K_H$  を用いるが、その選定法として Fig. 2-5 による知見を使用する。本研究のモデルでは、水平方向の格子間隔は極点近くでの約 50 Km から、赤道付近での約 500 Km まで変化する。この格子間隔に適した水平方向渦拡散係数は Fig. 2-5 より、ほぼ

$$K_H : 10^4 \text{ m}^2/\text{s} \sim 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$$

である。この値を  $K_H$  として用いる。また、この値は地表面と圏界面では減少させる。

## 第2節 反応モデル — $\text{CO} / \text{CH}_4$ system —

### 2-1 概説

地球的な規模でみた場合、 $\text{CO}$  と  $\text{CH}_4$  は  $\text{NO}_x$  および  $\text{O}_3$  とともに大変重要な大気汚染物質である。 $\text{CO}$  はそれ自身の毒性もさることながら、大気化学反応においても重要な役割を果たす。 $\text{OH}$  ラジカルとの反応速度が比較的速いことから、 $\text{CO}$  濃度の人工的増加が  $\text{OH}$  ラジカル濃度の減少をもたらし、その結果  $\text{CH}_4$  などの種々の物質濃度に影響を与える可能性が指摘されている。<sup>(24)</sup>

このような  $\text{CO}$  の反応が意味あるものと考えられるに致るには、いくつかの段階があった。<sup>(10)</sup> 最初に地球大気中に  $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}$  が存在することを発見したのは Migeotte (1948<sup>(25)</sup>, 1949<sup>(26)</sup>) であった。その後 Bates と Witherspoon (1952)<sup>(27)</sup> が、はじめて Migeotte が得た  $\text{CO}$  と  $\text{CH}_4$  の対流圏におけるカラム・アバンダンス (column abundance ; 大気の単位鉛直柱に含まれている分子数)

を用いて、 $\text{CO} / \text{CH}_4$ 系光化学反応および大気中でのサイクルを研究した。彼らは  $\text{OH}$  ラジカルの源として  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解反応しか考慮しなかった。結果として得られた低い  $\text{OH}$  濃度から判断して、 $\text{CH}_4$  の消費および  $\text{CO}$  の供給プロセスとしての  $\text{CH}_4 - \text{OH}$  反応および  $\text{CO}$  の  $\text{OH}$  による酸化反応を意味あるものと考え得なかった。したがって、化石燃料の燃焼に伴って生成するものを  $\text{CO}$  源の唯一のものと考え、この人工源の推定値と Migeotte によるカラム・アバンダンスから、 $\text{CO}$  の大気中での滞留時間 (residence time) を 1 ~ 2 年と試算した。この状態が長く続いたが、1969 年に Weinstock<sup>(28)</sup> が、対流圏に入ってくる宇宙線による  $^{14}\text{C}$  の生成量の推定値と、大気中の  $\text{CO}$  に含まれる  $^{14}\text{C}$  の実測値とから  $\text{CO}$  の滞留時間として 0.1 年という短い時間を試算し、また、Seiler & Junge (1970)<sup>(29)</sup>、Robinson & Robbins (1969)<sup>(30)</sup> などが南半球にも  $\text{CO}$  が存在することを確認したこと、 $\text{CO}$  の自然源 (natural source) の存在が予測されるに至った。ここで、Levy (1971)<sup>(31)</sup>、McConnell ら (1971)<sup>(32)</sup> 等が  $\text{OH}$  ラジカルの供給源として  $\text{O}_3$  の光分解で生じる  $\text{O} (^1\text{D})$  と  $\text{H}_2\text{O}$  との反応などを考慮することにより、大気中での高い  $\text{OH}$  濃度を推定し、 $\text{CH}_4 - \text{OH}$  反応ではじまる一連の反応を  $\text{CO}$  の自然源として有かなものと推定した。この研究のあと、同じような多くの計算がなされた。たとえば、Levy (1972)<sup>(33)</sup>、(1973)<sup>(34)</sup>、Stevens ら (1972)<sup>(35)</sup>、Kummler & Bauer (1973)<sup>(36)</sup>、Wofsy ら (1972)<sup>(37)</sup> などである。これらの計算による  $\text{CO}$  源の強度は、対流圏で  $25 \sim 50 \times 10^{14} \text{ g / year}$  と推定され、これに対応する  $\text{CO}$  の滞留時間は 0.1 ~ 0.2 年と推定された。一方、人工の  $\text{CO}$  源は 1973 年に対する Seiler<sup>(38)</sup> の推定で  $6.4 \times 10^{14} \text{ g / year}$  程度である。

上記のように、 $\text{CH}_4$  の気相酸化による  $\text{CO}$  の生成量が人工源の 3.9 ~ 7.8 倍にもなることが試算される一方、1974 年 Seiler<sup>(38)</sup> は、対流圏での  $\text{NO}_3^-$  収支の考察から Warneck (1974)<sup>(39)</sup> が推定した比較的低い  $\text{OH}$  濃度を基にして、光化学反応による  $\text{CH}_4$  からの  $\text{CO}$  生成は  $10 \times 10^{14} \text{ g / year}$  程度で、人工の  $\text{CO}$  源とそれほど大きな違いはないと指摘した。また、Weinstock & Niki (1972)<sup>(40)</sup> も  $\text{CH}_4 - \text{CO}$  反応モデルの結果から得られる 0.1 年という滞留時間は、単に短い方の限界として考えられるべきだと論じた。

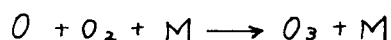
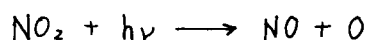
以上のように、CO の反応生成の大きさについてまだ不確定性が残されている。本節では、CH<sub>4</sub>-CO 系の反応モデルを提案し、新しい反応速度定数とともに用いる。

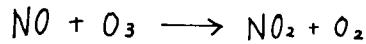
CO / CH<sub>4</sub> 系の光化学反応は、前編で述べた反応的な炭化水素を含む都市型の光化学スモッグとくらべて、非常に長いタイムスケールを持つ。たとえば、少なくとも 30 ~ 40 日ということでは、このような長い時間スケールの反応実験は困難で、まだ行われていない。したがって、モデルの妥当性を直接に調べることはできないわけで、モデルへのインプットとして使われる NO<sub>x</sub> や O<sub>3</sub> や H<sub>2</sub>O の不確定性ととも、モデルの結果にはかなりの不確定性がともなう。モデルの妥当性をうかがう一つの方法は、CO の滞留時間を計算してそのオーダーを合理的なものかどうか調べることで、計算された OH ラジカル濃度をいくつかの実測データ (Wang, Davis ら, 1975<sup>(41)</sup>, Davis, Heaps および McGee, 1976<sup>(42)</sup>, Pevner, Ehhalt および Pätz ら, 1976<sup>(43)</sup>) と比較することであろう。

## 2-2 モデルを構成する反応

三次元の global transport model に組み込むための CO / CH<sub>4</sub> 系の反応モデルを構成する。計算領域は 72 × 37 × 9 = 23, 976 個の格子点を含むため、計算を可能なものとするためには、できるだけ微分方程式で表現する変数を減らす必要がある。このため、反応モデルの運用にあたって次のように扱う。

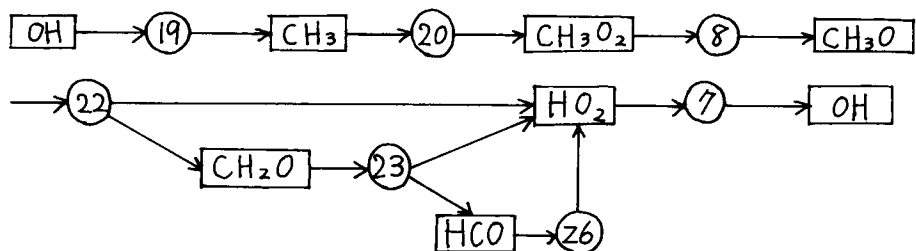
- (i) すべての遊離基 (free radical) および CH<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> について定常状態法を適用し、微分方程式で表す種は CO と CH<sub>4</sub> の二つとする。
- (ii) NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O などの分布は外部から与え、反応システムからは影響を受けないものとする。ただし、NO / NO<sub>2</sub> の割合はシステム内の次の三つの反応式により決まるものとする。





第2の仮定のうち、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ の濃度分布をシステム外から与えるのはやや問題のあるところであるが、現時点ではむしろ、これらの濃度をdynamicな式であらわすよりは、ここで採用するように推定の濃度分布を用いる方が適切かと思われる。なぜなら、 $\text{NO}_x$ についてはその自然源について不明な点の多いこと（たとえば、雷にともなう $\text{NO}_x$ の生成など；Griffing, 1977<sup>(44)</sup>、Chameides, Stedman ら, 1977<sup>(45)</sup>、Noxon, 1978<sup>(46)</sup>等）、および人工源についてもその大きさの分布が今だに不確定であることなどがあげられる。また、 $\text{O}_3$ についてもその対流圏における濃度分布はかなりよく知られているにもかかわらず、成層圏から対流圏への流入量、地表における分解等（Fishman および Crutzen, 1978<sup>(47)</sup>）いまだに不確定な境界条件を持つ可能性があるからである。

ここで提案する反応モデルは、Table 2-3に示されているように、34の反応（表には36個あかれているが、最後の2反応は互いにその効果を相殺して $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ あるいは $\text{OH}$ 等のラジカル濃度に何の影響も持たない）から成る。反応システムの目的は比較的単純で、 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ という主経路を表現することである。この反応システムの主たる構造を第I編で用いた反応の表記法を用いて書けばFig. 2-6となる。ただし、負符号の矢印は省かれていて図中の矢印にともなう符号はすべて正、したがって図にできるループは正ループを意味している。このシステムのループ構造は単純で、



というような正ループが $\text{OH}$ の増加をもたらし、その間に $\text{CH}_4$ は、

Table 2-3. CO-CH<sub>4</sub> chemistry model

Reaction	Rate coefficient**	Reference
* O <sub>3</sub> +hν $\xrightarrow{1}$ O( <sup>1</sup> D)+O <sub>2</sub>	(a)	
* O( <sup>1</sup> D)+H <sub>2</sub> O $\xrightarrow{2}$ 2OH	2.3x10 <sup>-10</sup>	(51)
* O( <sup>1</sup> D)+M $\xrightarrow{3}$ O( <sup>3</sup> P)+M	2.0x10 <sup>-11</sup> exp(107/T) <sup>++</sup>	(51)
* O( <sup>3</sup> P)+O <sub>2</sub> +M $\xrightarrow{4}$ O <sub>3</sub> +M	6.6x10 <sup>-35</sup> exp(510/T) <sup>+++</sup>	(51)
* NO <sub>2</sub> +hν $\xrightarrow{5}$ NO+O( <sup>3</sup> P)	(a)	
* NO+C <sub>3</sub> $\xrightarrow{6}$ NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	9.0x10 <sup>-13</sup> exp(-1200/T)	(49)
* NO+HO <sub>2</sub> $\xrightarrow{7}$ NO <sub>2</sub> +OH	8.1x10 <sup>-12</sup>	(51)
NO+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> $\xrightarrow{8}$ NO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O	3.3x10 <sup>-12</sup> exp(-1500/T)	(50)
NO+OH $\xrightarrow{9}$ HNO <sub>2</sub>	2.0x10 <sup>-12</sup> <sup>++</sup>	(51)
* NO+NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O $\xrightarrow{10}$ 2HNO <sub>2</sub>	6.0x10 <sup>-38</sup> <sup>+++</sup>	(51)
HNO <sub>2</sub> +hν $\xrightarrow{11}$ NO+OH	(a)	
NO <sub>2</sub> +OH $\xrightarrow{12}$ HNO <sub>3</sub>	(b)	(51)
* NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> $\xrightarrow{13}$ NO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	1.2x10 <sup>-13</sup> exp(-2450/T)	(51)
* NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> $\xrightarrow{14}$ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.48x10 <sup>-13</sup> exp(86/T) <sup>++</sup>	(52)
* N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> $\xrightarrow{15}$ NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub>	1.24x10 <sup>-14</sup> exp(-10317/T) <sup>+</sup>	(52)
* N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +H <sub>2</sub> O $\xrightarrow{16}$ 2HNO <sub>3</sub>	1.0x10 <sup>-20</sup>	(49)
HNO <sub>3</sub> +hν $\xrightarrow{17}$ OH+NO <sub>2</sub>	(a)	
* NO+NO <sub>3</sub> $\xrightarrow{18}$ 2NO <sub>2</sub>	1.9x10 <sup>-11</sup>	(52)
* CH <sub>4</sub> +OH $\xrightarrow{19}$ CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	2.36x10 <sup>-12</sup> exp(-1710/T)	(51)
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> $\xrightarrow{20}$ CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2.2x10 <sup>-12</sup> <sup>++</sup>	(53)
2CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> $\xrightarrow{21}$ 2CH <sub>3</sub> O+O <sub>2</sub>	1.6x10 <sup>-13</sup>	(54)
CH <sub>3</sub> O+O <sub>2</sub> $\xrightarrow{22}$ CH <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>	1.6x10 <sup>-13</sup> exp(-3300/T)	(51)
* CH <sub>2</sub> O+hν $\xrightarrow{23}$ HCO+H	(a)	
* CH <sub>2</sub> O+hν $\xrightarrow{24}$ H <sub>2</sub> +CO	(a)	

Table 2-3. (continued)

* $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \xrightarrow{25} \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(-250/T)$	(51)
$\text{HCO} + \text{O}_2 \xrightarrow{26} \text{HO}_2 + \text{CO}$	$5.7 \times 10^{-12}$	(51)
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \xrightarrow{27} \text{HO}_2 + \text{M}$	$2.08 \times 10^{-32} \exp(290/T)^{+++}$	(51)
* $\text{CO} + \text{OH} \xrightarrow{28} \text{CO}_2 + \text{H}$	$2.1 \times 10^{-13} \exp(-115/T) + 7.3 \times 10^{-33} n_M^{(c)}$	(55)
* $\text{HO}_2 + \text{OH} \xrightarrow{29} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	(51)
* $2\text{HO}_2 \xrightarrow{30} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{-12}$	(51)
* $2\text{OH} + \text{M} \xrightarrow{31} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1.25 \times 10^{-32} \exp(900/T)^{+++}$	(51)
* $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{32} \text{OH} + 2\text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$	(56)
* $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \xrightarrow{33} 2\text{OH}$	(a)	
* $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{34} \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-750/T)$	
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{35} \text{HO}_2\text{NO}_2$	$1.78 \times 10^{-12}$	(d)
$\text{HO}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{36} \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$1.0 \times 10^{16.1} \exp(-11700/T)$	(48)

(a) See section 2-3.

(b)  $k_{10} = (10^{-AT/(B+T)}) \times (T/280)^{-0.5} \times 0.94$

$$A = A_1 + A_2 z + A_3 z^2 + A_4 z^3$$

$$B = B_1 + B_2 z + B_3 z^2$$

$$A_1 = 31.62273, A_2 = -0.258304, A_3 = -0.0889287,$$

$$A_4 = 2.520173 \times 10^{-3}, B_1 = -327.372, B_2 = 44.5586,$$

$$B_3 = -1.38092, z = \log_{10}(N_2)$$

(c)  $n_M$ ; air density (molecules  $\text{cm}^{-3}$ )

(d) The ratio of rate constants,  $(\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2) / (\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2) = 0.22$ , by Cox et al.<sup>(48)</sup> and rate constant of

a reaction,  $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ , by Hampson & Garvin<sup>(51)</sup> were used to estimate this reaction rate const.

\*\* The units of rate coefficients are  $\text{s}^{-1}$  for one-body reactions,  $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$  for two-body reactions, and  $\text{cm}^6 \text{molecules}^{-2} \text{s}^{-1}$  for three-body reactions.

Table 2-3. (continued)

+ One-body reaction

++ Two-body reaction

+++ Three-body reaction, M; the third body

\* Only these reactions' rate coefficients are necessary to calculate this chemistry model in transport/chemistry model.

T; Temperature ( $^{\circ}\text{K}$ )



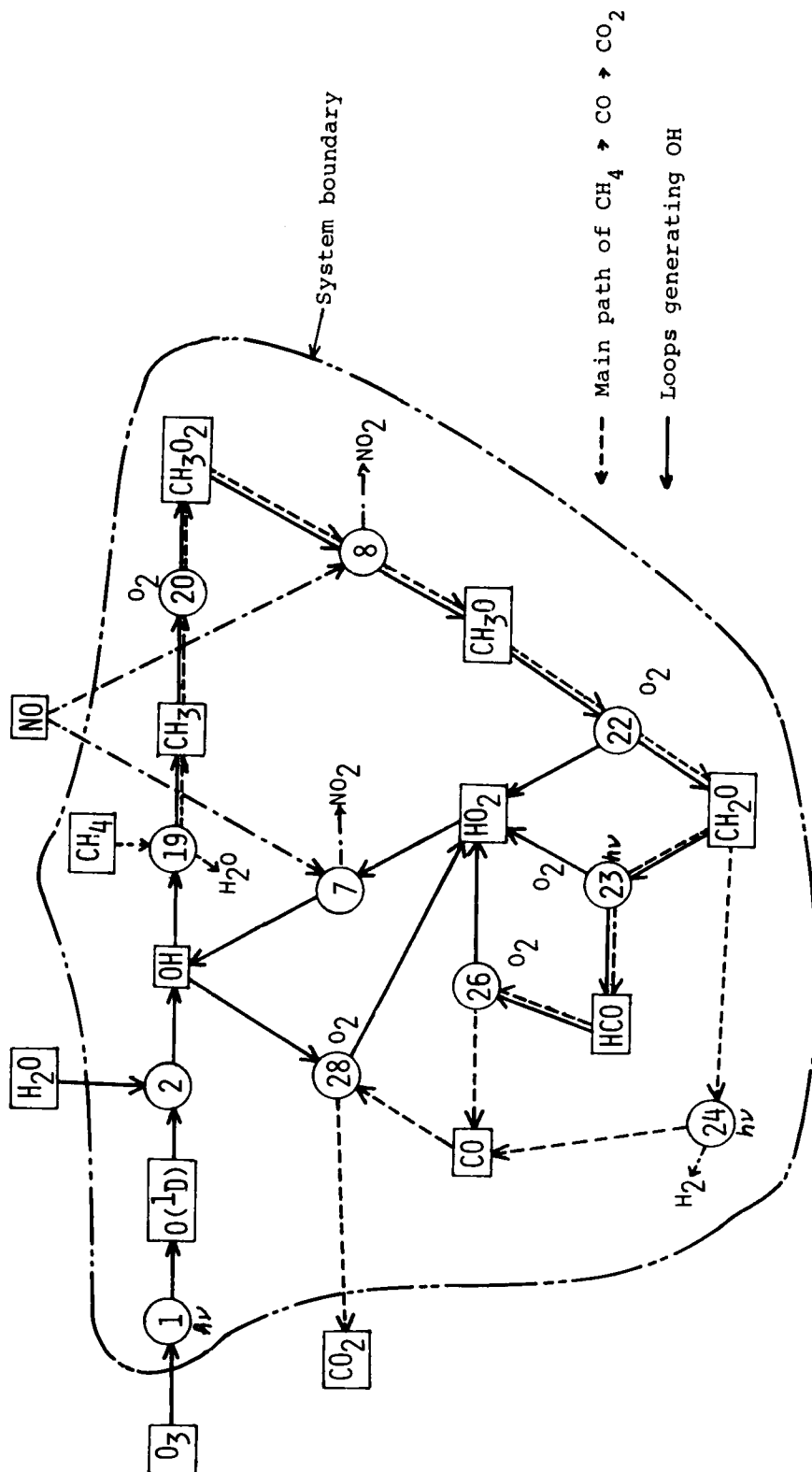
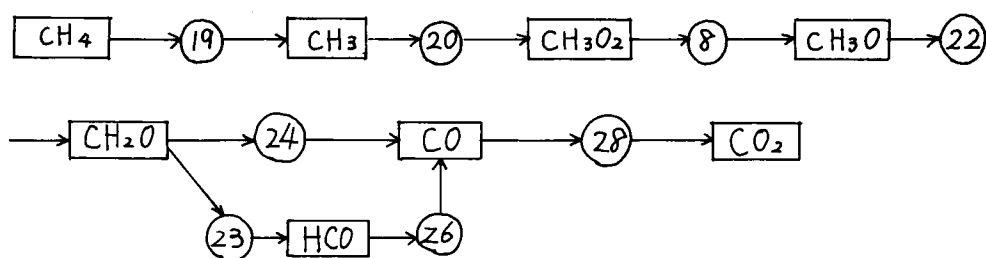
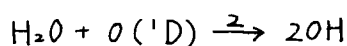
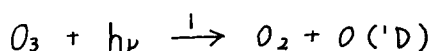


Fig.2-6. Main structure of  $\text{CH}_4$ -CO chemistry model.



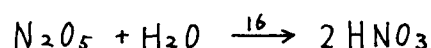
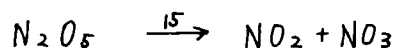
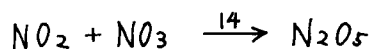
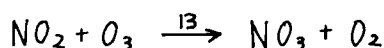
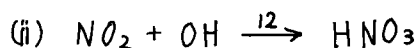
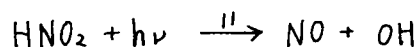
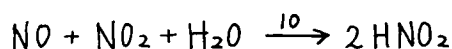
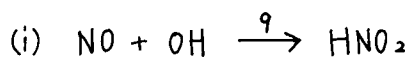
という開いた経路でCOを経てCO<sub>2</sub>へ変化して行く。

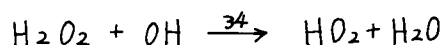
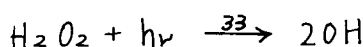
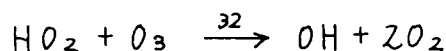
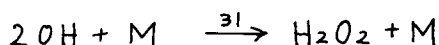
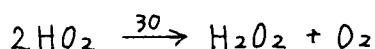
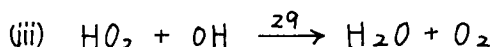
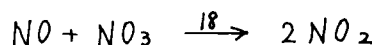
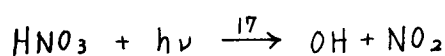
このシステムは、O<sub>3</sub>の光分解とそれに続くH<sub>2</sub>O-O('D)反応で開始される。都市域の光化学反応による大気汚染の場合と異なる点である。



都市の大気汚染では、第I編で述べたように、オレフィン族やアロマトイックスのような反応的な炭化水素が多く存在していることから、NO<sub>2</sub>の光分解で生成したO(<sup>3</sup>P)とこれらの反応的な炭化水素の間の反応が、開始反応としてかけはなれて重要である。

反応1, 2で生成したOHは、次にCH<sub>4</sub>と反応して上記のプロセスに従いCO, CO<sub>2</sub>へと酸化されて行き、OH自身は正ループにより増加して行く。Table 2-3のモデルは、またFig. 2-6以外の以下のリフシステムを持ち、OH濃度をコントロールする。





サブシステム(i)は $\text{HNO}_2$ を中心とするもので、 $\text{OH}$ の生成機構として作用し、サブシステム(ii)は $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ の生成分解を中心とするもので、同じく $\text{OH}$ の生成機構として働く。一方、サブシステム(iii)は二種の重要なラジカル $\text{OH}$ と $\text{HO}_2$ の相互作用に係るもので、全体として $\text{OH}$ の分解機構の働きをする。第4章の第1節で種々の反応の $\text{OH}$ 生成あるいは分解能力を比較する。

最後に、最近、Cox, Derwentら(1977)<sup>(4P)</sup>によって $\text{HO}_2\text{NO}_2$  (peroxynitric acid ; 過酸化硝酸)が、対流圏の上部で見られるような低温( $-40 \sim -50^\circ\text{C}$ )においては安定な化合物であり、 $\text{NO}_2$ を保持する物質として重要であり得ると指摘された。Table 2-3の反応35, 36はこのことを示すために入れた。ただし、前述のごとく $\text{HO}_2$ ラジカルに対する効果は相殺されるので、モデル拡散の式に組み込んで計算するときには、これらの反応は除かれている。

### 2-3 Photolysis 速度定数 — 太陽の天頂角と高度の関数として —

地球大気に入ってくる太陽光は、 $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 等の気体分子およびエアロソール粒子による吸収と散乱によって、その強さが変えられる。それ故に、鉛直方向の広い計算領域について適用される光化学反応モデルにおいては、光分解の速度係数は太陽の天頂角とともに高度の関数としても与えられるべきである。

最近、Peterson (1976)<sup>(57)</sup>, 1977<sup>(58)</sup>は、現実的な $\text{O}_3$ とエアロソール濃度の鉛直分布(Fig. 2-7)および適当なアルベドを用いて光量子フラックス(actinic flux)の鉛直分布を計算した。彼の結果は、短波長の領域で光量子の全フラックス

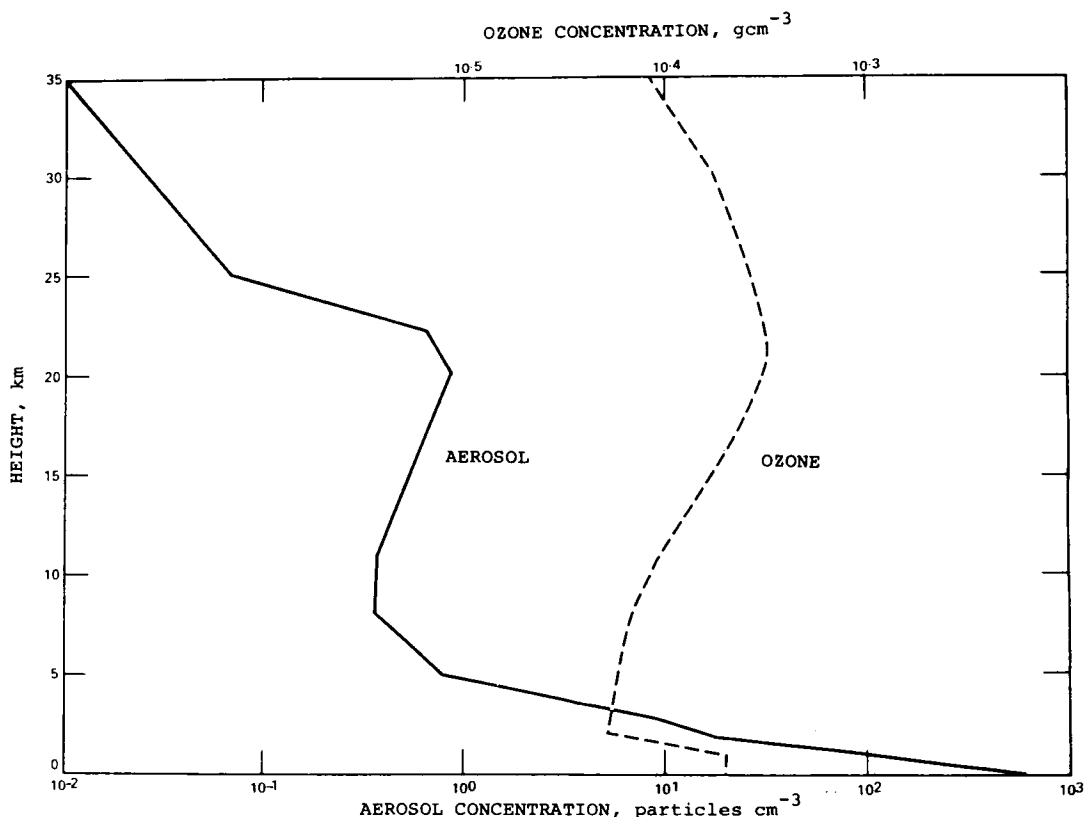


Fig.2-7. Variation with height(km) of aerosol number concentration( $\text{cm}^{-3}$ ) and ozone concentration( $\text{gcm}^{-3}$ ) used by Peterson(1976)<sup>(57)</sup> for the calculation of the actinic flux.

が0 mから5~10 Kmの範囲で、高度とともに急速に増加することを示している。

(Fig. 2-8参照)

ここでは、Petersonによって太陽天頂角および波長ごとに計算された地表での光量子フラックスおよびFig. 2-8の鉛直分布を用いて、光分解の速度係数を一つの式で rough 近似することを試みる。

### 2-3-1 太陽の天頂角

球面三角法(spherical trigonometry)により、太陽の天頂角(Solar zenith angle)  $\theta$  は、緯度  $\theta_L$  と太陽の declination angle (春分, 秋分の時点で0, 夏至および冬至の時点でそれぞれ  $23.5^\circ$  および  $-23.5^\circ$ )  $\theta_D$  および時間角(hour angle)  $\theta_H$  によって次式であらわされる。

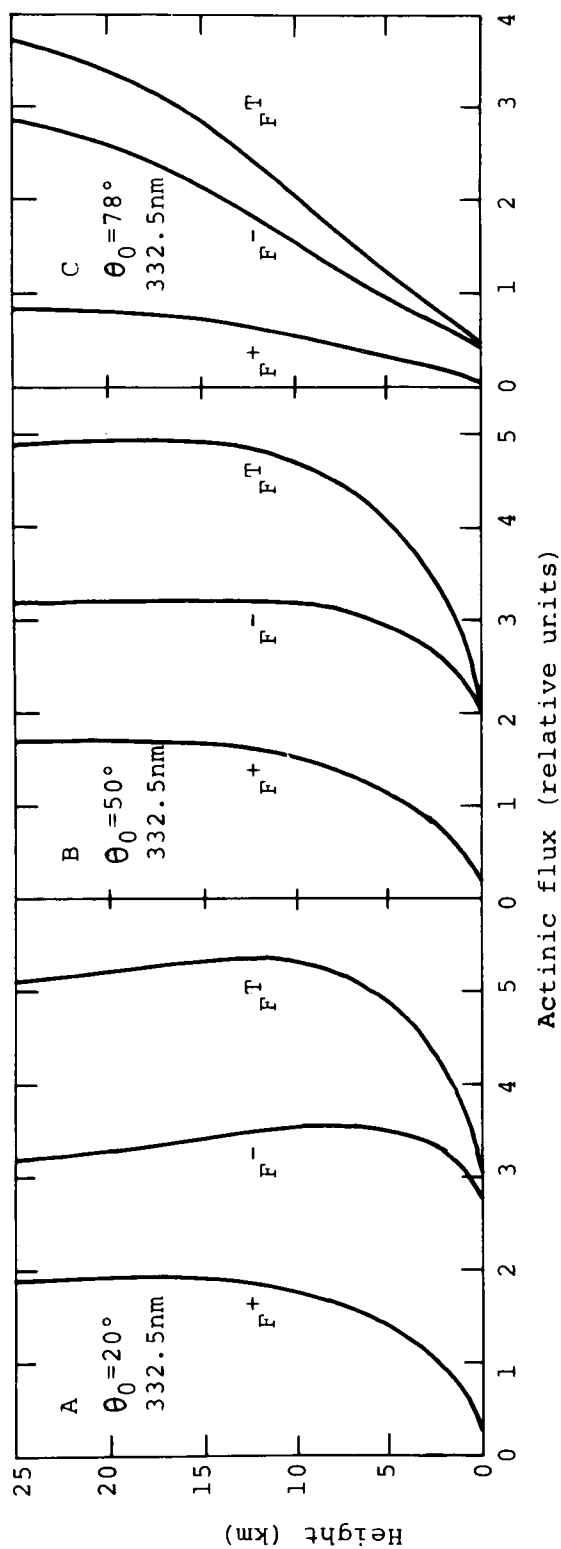


Fig.2-8. Calculated actinic flux (units relative to solar constant of  $p_i$ ) at the earth's surface using best estimate albedos for the upward-directed component ( $F^+$ ), downward-directed component ( $F^-$ ), and their sum ( $F^T$ ) as a function of height at 332.5 nm wavelength for (a) solar zenith angle  $\theta_0$  of 20°, (b) 50°, and (c) 78°. (Taken from Peterson, 1976<sup>(57)</sup>)

$$\cos \theta = \sin \theta_L \cdot \sin \theta_D + \cos \theta_L \cdot \cos \theta_D \cdot \cos \theta_H \quad (2-8)$$

また,  $\theta_D$  は次のように近似される<sup>(59)</sup>。

$$\theta_D = 0.4092797 \sin \left( \frac{2\pi}{365} \cdot \frac{t}{86400} \right) \quad (\text{rad})$$

一方, hour angle  $\theta_H$  は次のようである。

$$\theta_H = \theta_{L_0} + \frac{2\pi}{86400} t \quad (\text{rad})$$

ここで,  $t$  は秒単位で, United Kingdom の Greenwich において春分点の正午から計った時間である。 $\theta_{L_0}$  は, 観測点の経度である。時間角  $\theta_H = 2\pi \cdot m$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots$ , となるときは, 経度  $\theta_{L_0}$  の地点での正午を示す。

### 2-3-2 光分解速度係数 (Photolysis rate coefficients)

#### (a) 速度係数の計算法

積分を微小区間の総和で近似すれば, 速度係数  $k$  は次のようにあらわせる。

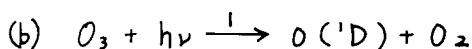
$$k = \sum_{\lambda} a(\lambda) F(\lambda, \theta, z) \phi(\lambda) \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-9)$$

あるいは,

$$\left. \begin{aligned} k &= \sum_{\lambda} k_a(\lambda) \phi(\lambda) \quad (\text{sec}^{-1}) \\ k_a(\lambda) &= 2.303 E(\lambda) F(\lambda, \theta, z) \quad (\text{sec}^{-1}) \end{aligned} \right\} \quad (2-10)$$

ここで,  $\lambda$  は光の波長,  $a(\lambda)$  は吸収断面 (absorption cross section) で, たとえば  $(\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1})$ ,  $F(\lambda, \theta, z)$  は太陽天頂角  $\theta$ , 高度  $z$ , 波長  $\lambda$  の光のフラックスであり, 単位はたとえば  $(\text{photons} / \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1})$  である。また  $\phi(\lambda)$  は波長  $\lambda$  の光に対する量子収量 (quantum yield) であり,

$\epsilon(\lambda)$ は吸収係数 (absorption coefficient) で、単位は  $(\text{cm}^2 \text{molecule}^{-1})$  である。 $k_a(\lambda)$ は吸収速度 (absorption rate) で、たとえば  $(\text{sec}^{-1})$ 。



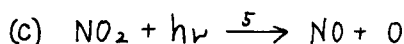
Lin と De More (1973/74)<sup>(60)</sup> による量子収量, Inn および Tanaka (1953)<sup>(61)</sup> による吸収係数, Peterson (1976)<sup>(57)</sup> による地表における光量子フラックスデータと Fig. 2-8 の鉛直分布を用いた。得られた結果は次のようである。この式は  $\theta \leq 88^\circ$ ,  $0 \leq z \leq 13000 \text{ m}$  に対して使用される。 $z > 13000 \text{ m}$  の場合は  $z = 13000 \text{ m}$  としてこの式を用いる。

$$k_1 = C_{11} \exp(-C_{12}/\cos\theta) \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-11)$$

$$C_{11} = -3.25 \times 10^{-4} + \{2.69924 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-8} (z/10000 - 0.375)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

$$C_{12} = 3.2 - \{4.173 - 0.64 (z/10000 - 2.0)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

ここで、 $z(\text{m})$  は高度である。Fig. 2-9a に高度 0 m, 9000 m に対する結果および太陽天頂角  $0^\circ, 45^\circ, 70^\circ$  の場合の  $k$  の高度依存性を示す。



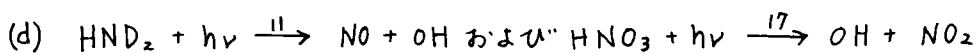
Peterson (1977)<sup>(57)</sup> は、この反応の速度係数を高度 4.2 Km 以下に対して表にまとめた。ここで提案する式は、Peterson (1977)<sup>(57)</sup> によって用いられた吸収断面および量子収量と、反応 7 と同じく Peterson (1976)<sup>(57)</sup> による actinic flux のデータを用いて得られたものである。 $0 \leq z \leq 13000 \text{ m}$  に対して用い、 $z > 13000 \text{ m}$  の場合は、 $z = 13000 \text{ m}$  として計算する。

$$k_5 = C_{51} \exp(-C_{52}/\cos\theta) \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-12)$$

$$C_{51} = -12.2 \times 10^{-2} + \{0.0210223 - 1.6 \times 10^{-3} (z/10000 - 1.15)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

$$C_{52} = 1.2 - \{1.258 - 0.16 (z/10000 - 2.15)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

Fig. 2-9b に結果を示す。

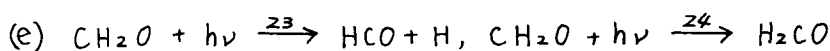


Carmichael (1978)<sup>(20)</sup> はこれらの反応の速度係数を次のように定式化した。

$$k_{11} = (0.275 \times 10^{-2} + 0.825 \times 10^{-6} Z - 0.75 \times 10^{-10} Z^2) \cos \theta \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-13)$$

$$k_{17} = (9.88 \times 10^{-7} + 3.77 \times 10^{-10} Z - 2.83 \times 10^{-14} Z^2) \cos \theta \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-14)$$

これらの速度係数は、三次元輸送に組み込む反応モデルには必要なく、反応モデルのみの計算で  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  等の濃度を知るときにのみ必要となる。



Hampson & Garvin (1978)<sup>(51)</sup> によってまとめられた量子収量および Calvert, Kerr ら (1972)<sup>(62)</sup> による吸収係数, Peterson (1976)<sup>(51)</sup> による actinic flux データにより導いた。同じく  $0 \leq Z \leq 13000 \text{ m}$  に対して適用され,  $Z > 13000 \text{ m}$  では  $Z = 13000 \text{ m}$  として用いる。

$$k_{23} = C_1 \exp(-C_2 / \cos \theta) (\text{sec}^{-1}) \quad (2-15)$$

$$C_1 = -4.0 \times 10^{-5} + \left\{ 7.1747 \times 10^{-9} - 1.6 \times 10^{-9} (Z/10000 - 0.75)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

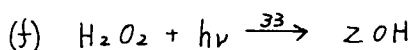
$$C_2 = 1.2 - \left\{ 0.780625 - 0.16 (Z/10000 - 2.0)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$k_{24} = C_3 \exp(-C_4 / \cos \theta) \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-16)$$

$$C_3 = -2.5 \times 10^{-4} + \left\{ 1.693813 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-8} (Z/10000 - 0.875)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$C_4 = 1.1 - \left\{ 0.7631144 - 0.16 (Z/10000 - 1.875)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

計算例が Fig. 2-9 c, d に示されている。



Hampson & Garvin (1978)<sup>(51)</sup> によってまとめられた吸収断面と, 同じく

Hampson (1973)<sup>(49)</sup> によってまとめられた量子収量および Peterson (1976)<sup>(57)</sup>



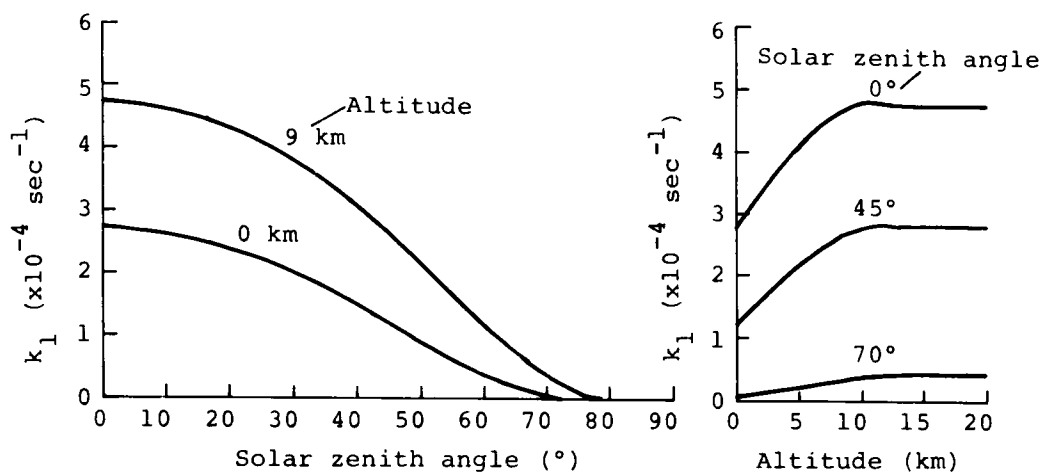


Fig.2-9a. Photolysis rate coef. of  $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ .

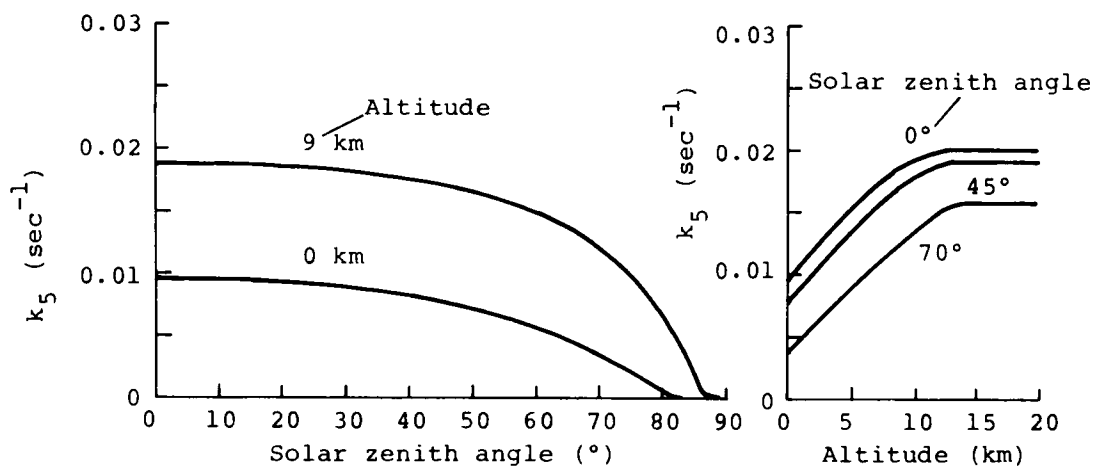


Fig.2-9b. Photolysis rate coef. of  $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ .

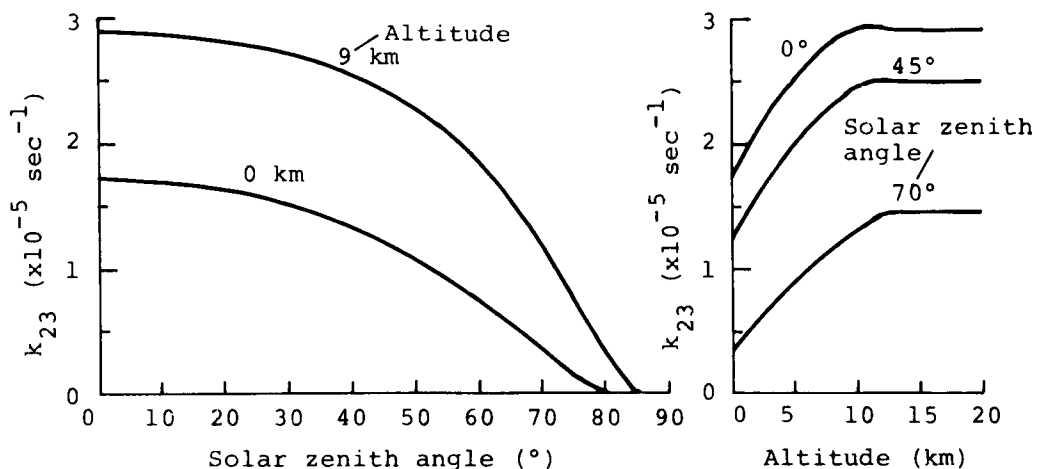


Fig.2-9c. Photolysis rate coef. of  $CH_2O + h\nu \rightarrow HCO + H$ .

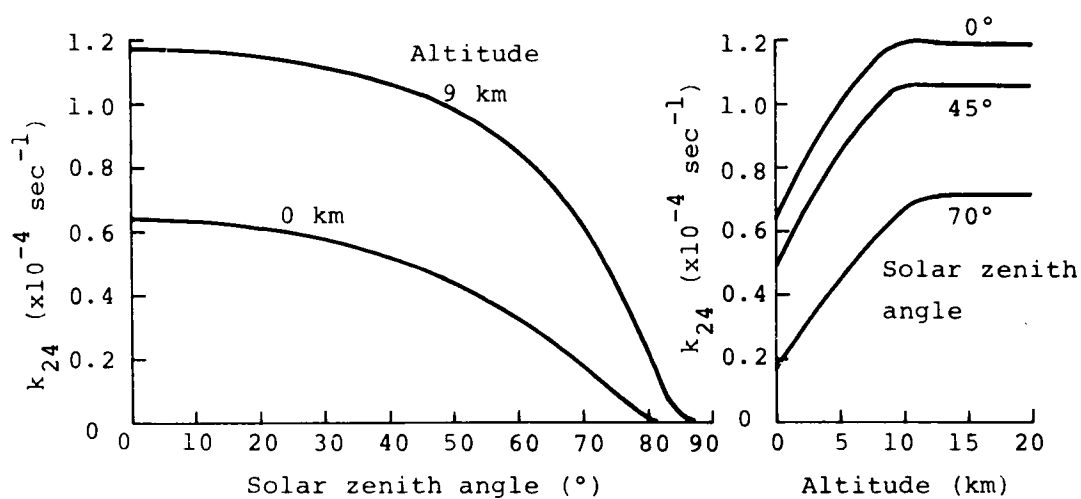


Fig.2-9d. Photolysis rate coef. of  $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ .

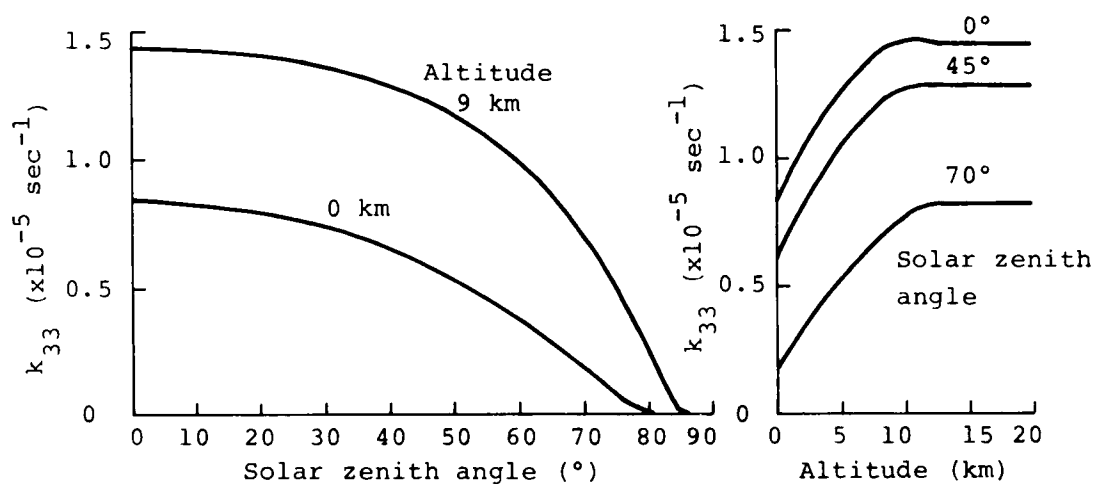


Fig.2-9e. Photolysis rate coef. of  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$ .

による action flux データを用いて得た。式の適用範囲は  $0 \leq z \leq 13000 \text{ m}$  で、 $z > 13000 \text{ m}$  に対しては  $z = 13000 \text{ m}$  として計算する。

$$k_{23} = C_1 \exp(-C_2 / \cos \theta) \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (2-17)$$

$$C_1 = -3 \times 10^{-5} + \{ 2.5405344 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-10} (z/10000 - 0.75)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

$$C_2 = 1.0 - \{ 0.539284 - 0.16 (z/10000 - 1.75)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

結果を Fig. 2-9c に示す。

第4章第2節で、高度とともに Photolysis の速度定数を変えることの効果を考察する。

## 2-4 NO<sub>x</sub> と O<sub>3</sub> の鉛直プロファイル

### 2-4-1 NO<sub>x</sub> の鉛直プロファイル

ここでは、計算に用いる NO<sub>x</sub> の鉛直プロファイルを導く。地球規模での NO<sub>x</sub> の収支、および濃度分布には不明な点が多く、いまだに粗い推定の域を出ない。

Chameides, Stedman ら (1977)<sup>(45)</sup> は、雷の光 (lighting) による NO<sub>x</sub> の生成量を推定するとともに、地球規模の NO<sub>x</sub> budget を考察した。また、Noxon (1975,<sup>(63)</sup> 1978<sup>(46)</sup>) は、太陽光および月光を光源とする spectroscopic な方法を用いて、対流圏や成層圏に含まれる NO<sub>2</sub> の量 (column density or column abundance) を調べ、また "clean" air に対する測定値をまとめた。同時に、lighting による NO<sub>x</sub> の生成量も実測にもとづき推定した。Stedman, Ritter ら (1978)<sup>(44)</sup> は Noxon の得た NO<sub>2</sub> の column abundance と推定した人工源と雷光による自然源の強度から、NO<sub>2</sub> の滞留時間として 2~40 時間という短い時間を計算した。sink 機構として普通考えられている NO<sub>2</sub> → NO<sub>3</sub> → HNO<sub>3</sub> のプロセスに対して実測値が低い HNO<sub>3</sub> 濃度しか示さないのので、NO<sub>3</sub> → HNO<sub>3</sub> に対して疑問を投げかけている。Table 2-4a に NO<sub>x</sub> 収支を、また Table 2-4b に "clean" air に対する測定値をまとめる。

Noxon (1975<sup>(63)</sup>, 1978<sup>(46)</sup>) は、対流圏での NO<sub>2</sub> の column abundance を広範囲

Table 2-4a. Tropospheric NO<sub>x</sub> budget.

Source	Chameides et al. (1977) <sup>(45)</sup>		
Biological	200		
Anthropogenic	60	21 <sup>(64)</sup>	37 <sup>(65)</sup>
Lightning	30 - 40	37 <sup>(46)</sup>	
NH <sub>3</sub> oxidation	20		
N <sub>2</sub> O oxidation	1		

#### Sink

Precipitation 60 - 90

N.B. Units are Mt NO<sub>x</sub>-N/year.

Table 2-4b. NO<sub>x</sub> data for "clean" air.

Reference	Location	NO <sub>x</sub> (ppb)
Lodge et al. (1974) <sup>(66)</sup>	tropics	0.1 - 0.3 (NO <sub>2</sub> )
Drummond (1977) <sup>(67)</sup>	Wyoming	0.1 - 0.4 (NO <sub>x</sub> ) 0.01 - 0.05 (NO)
Moore (1974) <sup>(68)</sup>	Boulder, Colo.	0.1 - 0.3 (NO <sub>2</sub> )
Briehl et al. (1974) <sup>(69)</sup>	~10 km altitude in Pacific	< 0.05 (NO)
Stedman et al. (1978) <sup>(64)</sup>	Northern Michigan	0.3 and up (NO <sub>x</sub> )
	Fritz Peak, Colo.	0.2 and up (NO <sub>x</sub> )
Noxon (1975) <sup>(63)</sup>	Rocky mountains, Colo.	0.1 (NO <sub>2</sub> )

に測定した。その結果は、コロラド山中の "clean" air に対して  $3 \times 10^{14}$  molecules / cm<sup>2</sup> 程度、都市大気汚染の影響を受ける場合に  $10^{16}$  molecules / cm<sup>2</sup> であった。これらのデータをもとにして、西半球の "clean" air に対して  $10^{15}$  molecules / cm<sup>2</sup> を提案している。上のようにデータが蓄積されつつあるが、"clean" air における NO<sub>x</sub> 濃度や鉛直分布など、まだ不明確な点が多い。ただ、対流圏における OH ラジカル濃度に関する理論的な観点からは、低い NO<sub>x</sub> 濃度、 $< 0.1$  ppb、および Noxon (1978)<sup>(66)</sup> によって得られたような低い column abundance が好ましいものと考えられている（たとえば、Fishman & Crutzen, 1978<sup>(70)</sup>）。

本研究では、次のような二種類の NO<sub>x</sub> 鉛直プロファイルを用いる。

陸地に対して、

$$(NO_x) = -4.16667 \times 10^{-15} z + 10^{-10} \quad (\text{mol. fraction}) \quad (2-18)$$

海に対して、

$$(NO_x) = -2.08333 \times 10^{-15} z + 5 \times 10^{-11} \quad (\text{mol. fraction}) \quad (2-19)$$

ここで、 $z$  は高度で単位は m。これらのプロファイルは Fishman & Crutzen (1978)<sup>(70)</sup> によって用いられたものとともに Fig. 2-10 に示す。(2-18), (2-19) に対する column abundance は、次の空気密度の式<sup>(67)</sup> を用いることによって計算できる。

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{\Gamma}{T_0} z\right)^{\frac{g}{PR} - 1} = 0.25 \times 10^{-20} (1 - 2.05 \times 10^{-7} z)^{4.69} \quad (2-20)$$

ここで、 $\rho$  ; 空気密度 (molecules / cm<sup>3</sup>) ,  $\rho_0$  ; 平均海面での空気密度  $0.25 \times 10^{20}$  molecules / cm<sup>3</sup> at 20°C and 1 atm. ,  $\Gamma$  ; 気圧減率,  $0.6 \times 10^{-4}$  degree / cm ,  $R$  ; 気体定数,  $8.87 \times 10^6$  cm<sup>2</sup> / sec<sup>2</sup> / °K ,  $T_0$  ; 平均海面での気温, 293°K ,  $z$  ; 高度 (m)。

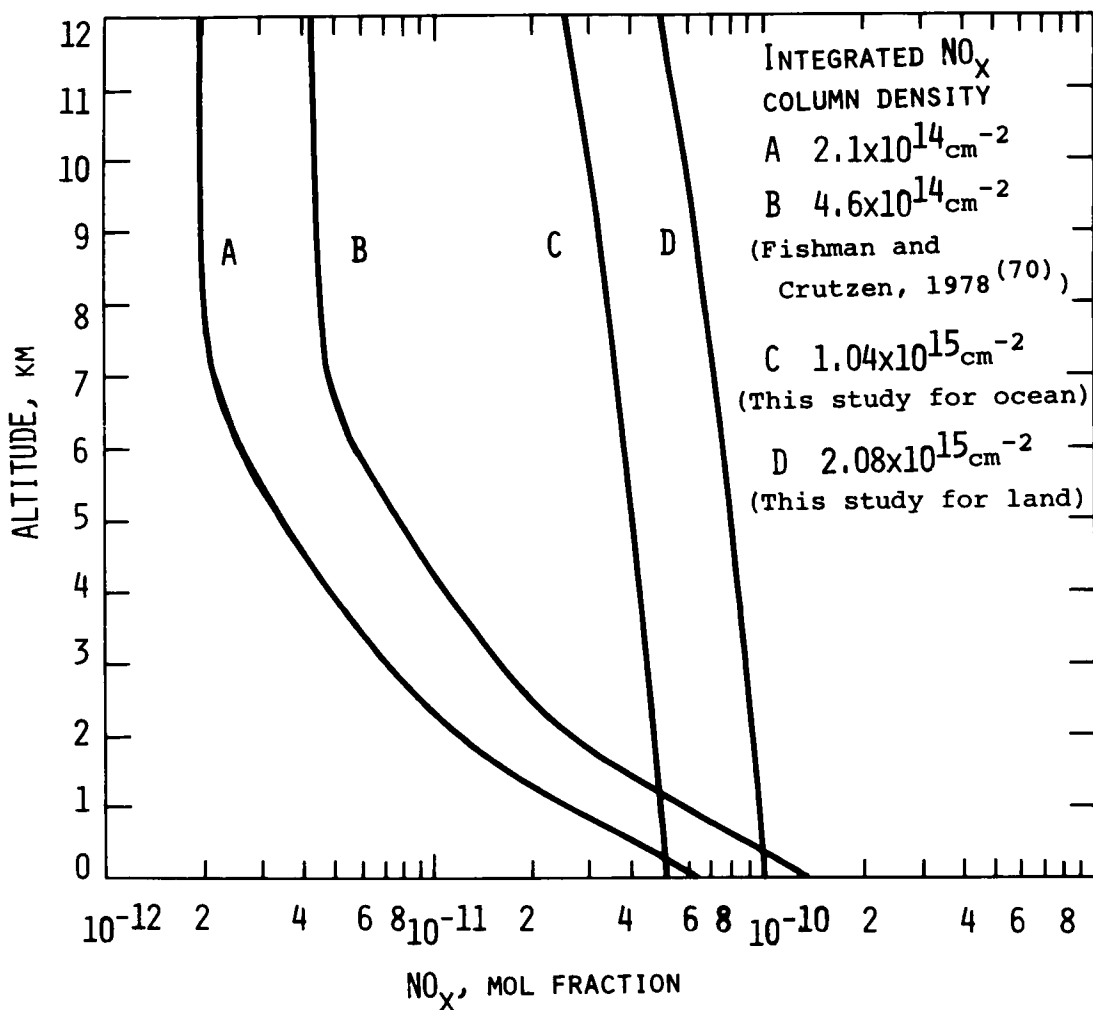


FIG.2-10. INPUT  $\text{NO}_x$  PROFILES FOR MODEL CALCULATION.

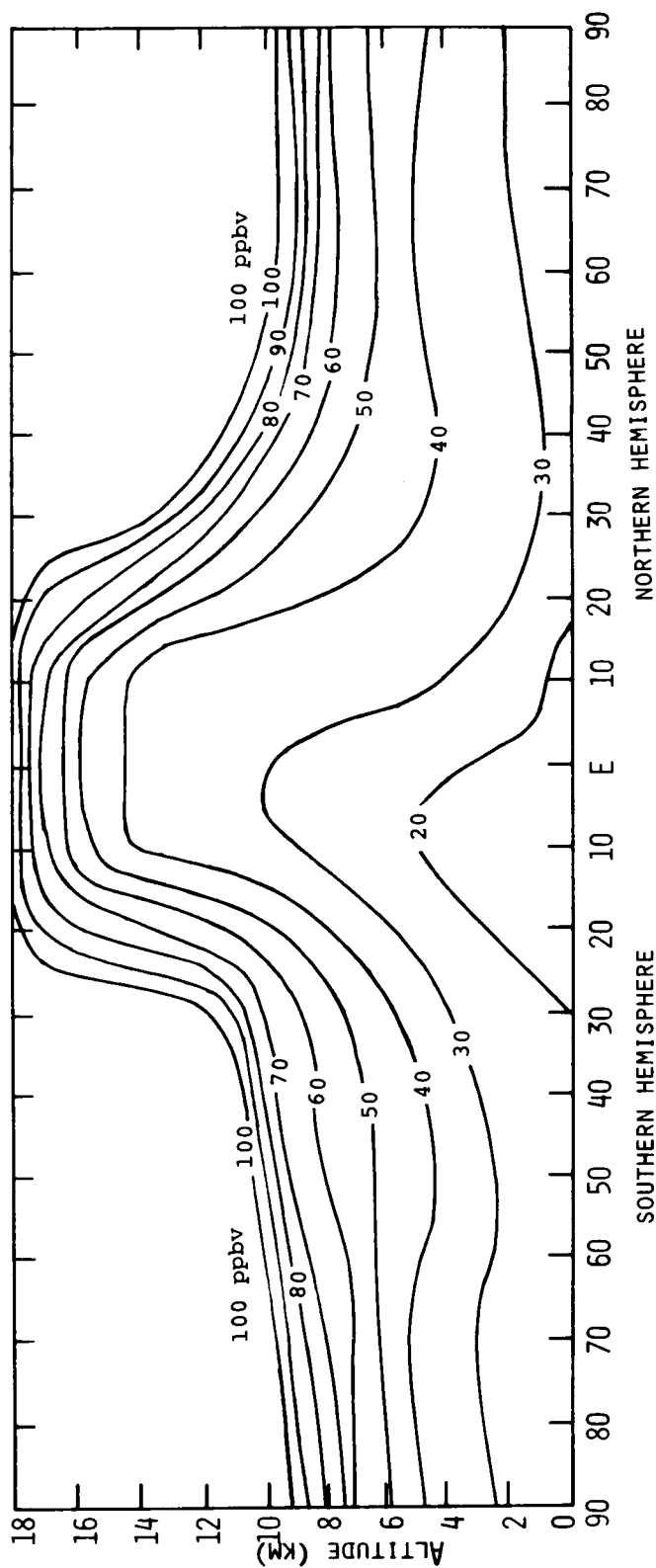
圏界面までの高さを  $12000\text{ m}$  とすれば, プロファイル (2-18) に対して  
column abundance  $2.08 \times 10^{15}\text{ molecules/cm}^2$ , (2-19) に対して  
 $1.04 \times 10^{15}\text{ molecules/cm}^2$  となる。

#### 2-4-2 $\text{O}_3$ プロファイル — Altitude - Latitude 分布 —

対流圏の  $\text{O}_3$  分布がどのようなプロセスによって作り出されるかについて Junge (1962)<sup>(72)</sup> 以来、いろいろな議論がされてきた。これには、ほぼ二つの立場がある。一つは Junge の提案に始まる伝統的なもので、対流圏オゾンが成層圏にその起源を持ち、圏界面を通して流入したオゾンが地表近くまで輸送され、地表（特に陸地）で分解するというものである（最近では、たとえば Fabian & Pruchniwicz, 1977<sup>(73)</sup>）。二つめは、Crutzen (1974)<sup>(74)</sup> の指摘に始まるもので、 $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{O}_3 - \text{NO}_x - \text{CO}$  系の光化学反応による生成、分解が、 $\text{O}_3$  の分布を決める支配的なプロセスだとするものである（たとえば、Chameides & Walker, 1976<sup>(74)</sup>, Fishman & Crutzen, 1978a<sup>(47)</sup>）。最初の仮説は対流圏でなされたほとんどの実測  $\text{O}_3$  鉛直分布が、上に行くほど増加するという形をとり、さらに圏界面のすぐ上でその勾配がより急になるという事実に依拠している。また、南北両半球の緯度  $30^\circ, 45^\circ, 65^\circ$  あたりという、成層圏 → 対流圏の流入が強い場所で、 $\text{O}_3$  濃度が高いということも根拠となっている<sup>(73)</sup>。第2の仮説は、反応モデルから計算される  $\text{O}_3$  量が成層圏からの推定流入にくらべて大きいこと、また、南半球 (S.H.) よりも北半球 (N.H.) の方が、 $\text{O}_3$  濃度がやや高いにもかかわらず、N.H. の方が S.H. よりも大きい成層圏からの  $\text{O}_3$  流入量を持つと認められない。しかし、 $\text{O}_3$  生成の能力を持つ CO は、N.H. で高い濃度を持つ (Fishman & Crutzen, 1978a<sup>(47)</sup> の主張) などを論拠としている。

対流圏のオゾンソースとして、両方のプロセスが寄与していると考えるのが妥当であろう。ただし、いまだに決論はでない。

さて、本研究で必要とするのは  $\text{O}_3$  の Altitude - Latitude 分布である。Fishman & Crutzen (1978a)<sup>(47)</sup> は、Dütsch (1971)<sup>(75)</sup>, Chatfield & Harrison (1977)<sup>(76)</sup>, Pittcock (1974)<sup>(77)</sup> らの実測データを整理し、季節ごと、および年平均



CONTOURS IN PARTS PER BILLION (VOLUME)

FIG.2-11, MERIDIONAL OZONE DISTRIBUTION ANNUAL AVERAGE  
INPUT FOR MODEL CALCULATION.



の分布を求めた。O<sub>3</sub> の濃度が季節変化することは多くの観測点で知られているが（ただし、必ずしも年間の最高値がその地点での南中時太陽高度が最も高い時期、あるいは夏にあられるわけではない<sup>(73)</sup>）、ここでは簡単のため年平均分布を用いた。Fishmanらの結果を、緯度 30°S と 30°N の間での圏界面高度の変化を考慮して修正したものを Fig. 2-11 に示す。

## 2-5 CO と CH<sub>4</sub> の鉛直プロファイル

### 2-5-1 CO プロファイル — Altitude-Latitude Distribution —

モデル計算における初期濃度の推定のため、現時点での地球規模の濃度分布把握のため、実測値の概観を試みる。

大気汚染が問題となるような都市域においては、一酸化炭素が必ず測定項目の一つに数えられている一方、いわゆる“クリーンな空気”といわれる人工源から遠く離れた地点での CO 実測データはきわめて少なく、場所も限られている。都市域 CO 値の例をあげれば、京都市内で最も高濃度が予測される四条河原町の昭和50年度年平均値が 6.4 ppm<sup>(78)</sup>、また低いところで上京観測点の 1.5 ppm<sup>(78)</sup> となっている。これらは、世界中の urban area でのほぼ“平均的なもの”と考えられる。一方、クリーンな空気についての実測は Seiler (1974)<sup>(38)</sup> によってまとめられている。大西洋および太平洋のいくつかの航海による結果をまとめたものである。Fig. 2-12a にそれを示す。図中、▲印は 1967 年に行なわれた San Francisco から New Zealand までのもの (Robinson & Robbins, 1969<sup>(79)</sup>)、△印は 1969 年に大西洋上で西経 30° 線に沿って 10°S から 60°N の間でとられたもの (Seiler & Junge, 1970<sup>(29)</sup>)、○印は 1971 年 11 月大西洋上で、また + 印は 1972 年 4 月同じく大西洋でとられたもの (Seiler, 1974<sup>(38)</sup>)、最後に ●印は太平洋で U.S.A. から南極海までの航海でとられたもの (Swinerton ら, 1974<sup>(80)</sup>) を示す。また、Fig. 2-12b は、Fig. 2-12a の値および飛行機によりサンプリングされたデータを用いて Seiler (1974)<sup>(38)</sup> が推定したものである。これらの図から、南半球での低濃度、北半球での高濃度を読みとれるが、ほぼ 0.1 ppm が世界的な規模での平均値と見なせる。

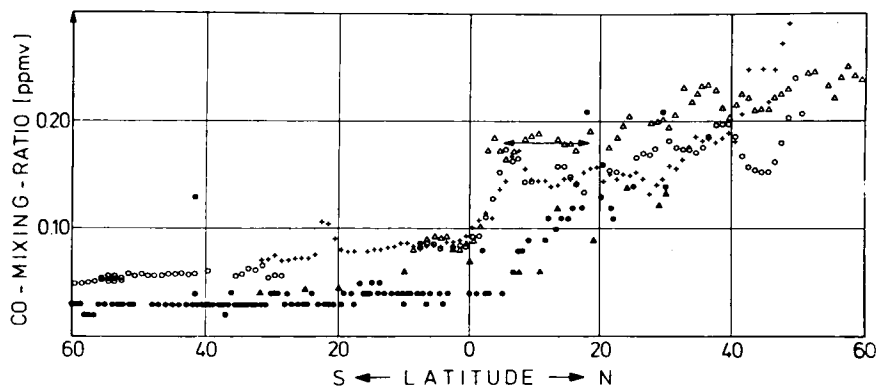


FIG.2-12A. SURFACE CO MIXING RATIO OVER THE ATLANTIC AND THE PACIFIC OCEANS  
(TAKEN FROM SEILER, 1974<sup>(38)</sup>).

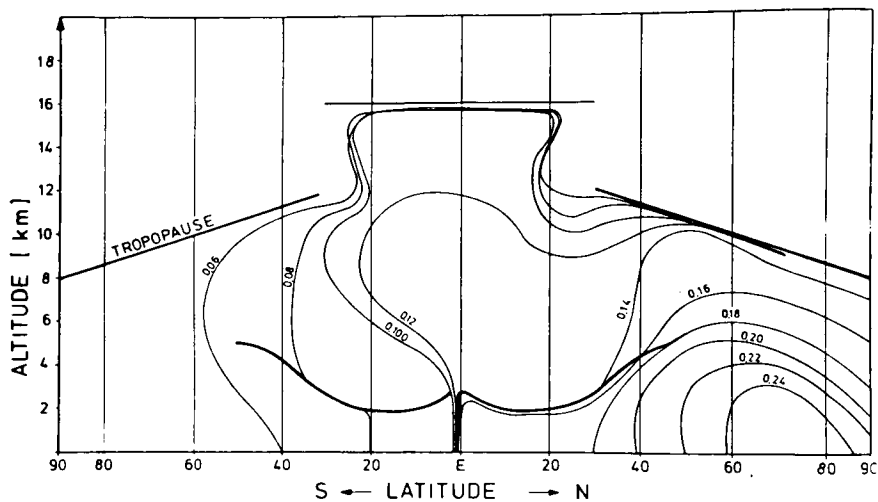


FIG.2-12B. CO LATITUDE-ALTITUDE PROFILE ESTIMATED FROM SOME MEASUREMENTS.  
(TAKEN FROM SEILER, 1974<sup>(38)</sup>)

## 2-5-2 CH<sub>4</sub>プロファイル — Altitude-Latitude Distribution —

CH<sub>4</sub> に対する人工源の寄与は少なく、たとえば Ehhlalt (1974)<sup>(P1)</sup> による年間の全 CH<sub>4</sub> 生成量  $8.25 \times 10^{14} \text{ g CH}_4/\text{year}$  ( $5.5 - 11 \times 10^{14} \text{ g CH}_4/\text{year}$  の中間値) に対して、Hitchcock & Wechsler (1972) による人工源  $32.5 \times 10^{12} \text{ g CH}_4/\text{year}$  ( $15.6 - 49.4 \times 10^{12} \text{ g CH}_4/\text{year}$  の中間値。Ehhlalt (1974)<sup>(P1)</sup> からとった) を考えると、わずか4%にすぎない。“クリーン”な大気に対する測定値は、CO と同じく限られてはいるが、汚染された都市大気での値と比較すれば、そのことがよくあらわれている。都市域での例として、1967年の Los Angeles の downtown での平均値は  $2.4 \text{ ppm}^{(P2)}$  である。一方、“クリーン”な大気に対する測定は、Ehhlalt & Heidt (1973)<sup>(P3)</sup>, Wilkniss ら (1973)<sup>(P4)</sup>, Ehhlalt (1978)<sup>(P5)</sup> 等によってなされた。その結果によれば、対流圏における CH<sub>4</sub> の濃度分布 (mixing ratio) は、空間的 (鉛直方向、水平方向) にほぼ一様で、 $1.4 - 1.5 \text{ ppm}$  という値をとり、時間的にも (たとえば、年間の季節変化など) ほとんど変化しないと考えられる。ただし、CH<sub>4</sub> の主たるソースと考えられる生物学的なプロセスは気温に影響されるので、濃度分布に季節変化が認められてもおかしくないと考えられる。まだ未知の点である。

水平分布では、南北両半球でわずかに差があり南半球でやや低濃度であることが認められる。

Fig. 2-13 はカリフォルニアから南極大陸までの太平洋上の航海中にとられたデータである (Ehhlalt, 1978)<sup>(P5)</sup>。

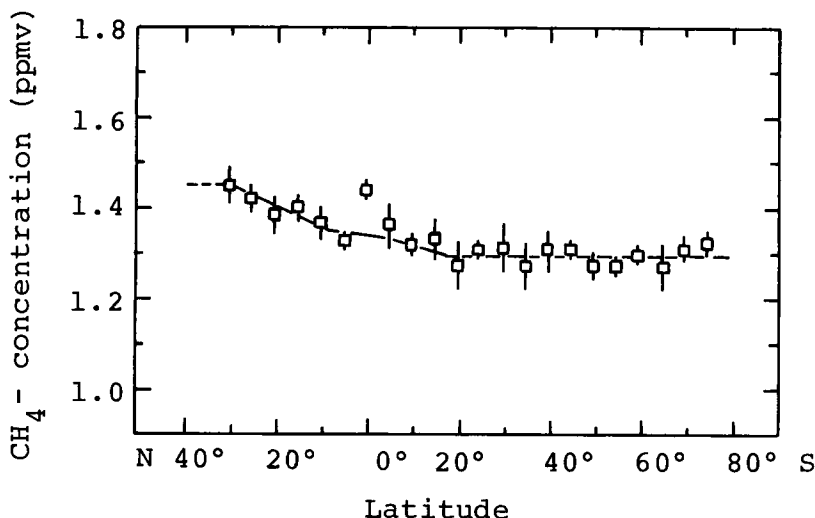


Fig. 2-13. Surface CH<sub>4</sub> mixing ratio over the Pacific ocean.  
(taken from Ehhlalt, 1978<sup>(85)</sup>)

鉛直分布では対流圏ではほぼ一様の濃度分布をとり、圏界面の上から減少して行くことが知られている。<sup>(p1), (p3)</sup>

本研究では、 $\text{CH}_4$ の初期値として1.5 ppmの一様分布を採用する。

### 第3節 境界条件

本節では、 $\text{CO}$  と  $\text{CH}_4$  の人工ソースおよび自然のソース、シンクをまとめ、境界条件を定式化する。人工、自然を含めて境界条件として処理されるソース、シンクは次のように分類できる。

ソース	人工のソース	①化石燃料の燃焼
		②その他のものの焼却
		③種々の製造工程
	自然のソース	①直接に寄与する生物学的プロセス ( $\text{CH}_4$ の場合、有機物の嫌気性分解など)
		②海水、湖水からの放出
		③土壌や植物からの放出
シンク	自然のシンク	①海水、湖水への溶け込み
		②土壌や植物による吸収
		③成層圏への漏れ

ここで、ソースやシンクとしての化学反応は、反応モデルに組み込まれるので省いている。上記の表で、人工のソースおよび自然のソースのうち、①の“生物学的プロセス”によるものは 3-1-1 “Anthropogenic と Natural の排出強度”で述べ、自然のソースの②と③、および自然のシンクの①と②は、3-1-2 “物質移動抵抗 — Atmosphere と Earth's surface — ”で議論する。

### 3-1 地球表面

#### 3-1-1 Anthropogenic と Natural の排出強度

##### (a) CO (Carbon monoxide)

本章第2節で述べたように、1970年頃までCOの唯一のソースは、人工によるものなわけ、主として化石燃料の燃焼に伴うものと思われていた。それ以後、CH<sub>4</sub>の酸化反応によるCO生成が重要なものと認識され、一時期は人工源の20~30倍と試算されたりしたが、現在はたとえば次のようなオーダーで考えられている。

人工CO源	$5.8 \times 10^{14} \text{ g/year}$	Chameides ら (1977) <sup>(24)</sup>
	$6.4 \times 10^{14} \text{ g/year}$	Seiler (1974) <sup>(38)</sup>
	$12 \times 10^{14} \text{ g/year}$	Wofsy (1976) <sup>(40)</sup>
大気中のCH <sub>4</sub> 酸化によるCO生成	$7 \times 10^{14} \text{ g/year}$	Chameides ら (1977) <sup>(24)</sup>
	$15-40 \times 10^{14} \text{ g/year}$	Seiler (1974) <sup>(38)</sup>
	$13 \times 10^{14} \text{ g/year}$	Wofsy (1976) <sup>(40)</sup>

すなわち、反応によるCO生成量は、人工CO源とほぼ同じ大きさか、あるいは、せいぜい数倍程度ということである。

さて、人工CO源の内訳はJaffe (1973)<sup>(36)</sup>による調査によれば、Table 2-5となる。Table 2-5より、自動車および航空機等による排出量が人工排出のほぼ70%を占めることがわかる。

また、Peters & Chameides (1978)<sup>(37)</sup>は、文献によりCO人工源の年度による伸びをまとめたが、Table 2-6にそれを示す。グローバルな人工CO源の大きさには不明な点が多いが、1951~1966年期間にくらべて、1966年以後の伸び率が大変大きいことがわかる（ほぼ、4年毎に5%増しとなっている）。

Table 2-7に、本研究で用いるCO人工排出強度を示す<sup>(39)</sup>。地球表面を緯線および経線方向に5°刻みに分割し、5°×5°の小領域での平均強度をKmol/m<sup>2</sup>-secの単位であらわしている。地表上の点は、たとえば次のようにあらわされる。

Table 2-5. Estimated global anthropogenic CO sources  
for 1970 from Jaffe (1973) <sup>(86)</sup>

Sources	World fuel consumption, 10 <sup>6</sup> metric tons/yr.	World CO emission, 10 <sup>6</sup> met. t/y.
<u>MOBIL</u>		
Motor vehicles	435	199
Gasoline		192
Diesel		7
Aircraft (aviation, gasoline, jet fuel)	84	5
Watercraft		18
Railroads		2
Other (nonhighway) motor vehicles (construction- equipment, farm tractors, utility engines, etc.)		26
<u>STATIONARY</u>		
Coal and lignite	2983	4
Residual fuel oil	682	< 1
Kerosene	69	< 1
Distillate fuel oil	411	< 1
Liquefied petroleum gas	34	41
Industrial process (petroleum refineries, steel mills, etc.)		
Solid waste disposal (urban and industrial)	1130	23
Miscellaneous (agricultural burning, coal bank refuse, structural fires)		41
Total anthropogenic CO		359

Table 2-6. Estimates of anthropogenic CO production rates from Peters & Chameides (1978) <sup>(87)</sup>

Investigator	Year	Rate ( $10^{14}$ $\text{gyr}^{-1}$ )
Bates & Witherspoon	1952	2.1
Robinson & Robbins	1966	2.9
Jaffe	1970	4.1
Seiler	1973	6.4

Table 2-7. Anthropogenic source strength of CO in the world.  
unit; kmol/m<sup>2</sup>-sec

+,++		
QA( 4,30)= 0.819E-13	QA(14,27)= 0.331E-11	QA(22,28)= .324E-10
QA( 4,31)= 0.939E-13	QA(14,28)= 0.452E-11	QA(23, 9)= 0.118E-11
QA( 4,32)= 0.111E-12	QA(14,29)= 0.132E-11	QA(23,10)= 0.107E-11
QA( 5,23)= 0.513E-12	QA(15,25)= 0.157E-11	QA(23,11)= 0.304E-12
QA( 5,30)= 0.819E-13	QA(15,26)= 0.495E-11	QA(23,12)= 0.285E-12
QA( 5,31)= 0.939E-13	QA(15,27)= 0.528E-11	QA(23,13)= 0.269E-12
QA( 5,32)= 0.111E-12	QA(15,28)= 0.221E-11	QA(23,14)= 0.257E-12
QA( 6,23)= 0.103E-11	QA(15,29)= 0.609E-12	QA(23,15)= 0.248E-12
QA( 6,30)= 0.819E-13	QA(16,24)= 0.551E-11	QA(23,18)= 0.774E-12
QA( 6,31)= 0.939E-13	QA(16,25)= 0.938E-11	QA(23,20)= 0.218E-11
QA( 6,32)= 0.111E-12	QA(16,26)= 0.691E-11	QA(23,21)= 0.240E-11
QA( 7,30)= 0.819E-13	QA(16,27)= 0.806E-11	QA(23,23)= 0.541E-12
QA( 7,31)= 0.939E-13	QA(16,28)= 0.363E-11	QA(23,27)= 0.135E-10
QA( 7,32)= 0.111E-12	QA(16,29)= 0.853E-12	QA(23,28)= 0.115E-10
QA( 8,30)= 0.819E-13	QA(17,23)= 0.532E-11	QA(24,10)= 0.107E-11
QA( 8,31)= 0.939E-13	QA(17,24)= 0.551E-11	QA(24,11)= 0.989E-12
QA( 8,32)= 0.111E-12	QA(17,25)= 0.903E-11	QA(24,12)= 0.925E-12
QA( 9,30)= 0.819E-13	QA(17,26)= 0.149E-10	QA(24,13)= 0.875E-12
QA( 9,31)= 0.939E-13	QA(17,27)= 0.859E-11	QA(24,14)= 0.836E-12
QA( 9,32)= 0.111E-12	QA(17,28)= 0.365E-11	QA(24,15)= 0.275E-12
QA(10,29)= 0.731E-13	QA(17,29)= 0.122E-11	QA(24,16)= 0.267E-12
QA(10,30)= 0.819E-13	QA(18,25)= 0.123E-10	QA(24,18)= 0.774E-12
QA(11,29)= 0.731E-13	QA(18,26)= 0.194E-10	QA(24,19)= 0.771E-12
QA(12,27)= 0.736E-11	QA(18,27)= 0.962E-11	QA(24,20)= 0.238E-11
QA(12,28)= 0.281E-11	QA(18,28)= 0.167E-10	QA(24,21)= 0.240E-11
QA(12,29)= .961E-11	QA(18,29)= .200E-10	QA(24,23)= 0.414E-11
QA(13,26)= 0.197E-10	QA(19,22)= 0.625E-12	QA(25,12)= 0.925E-12
QA(13,27)= 0.227E-10	QA(19,25)= 0.979E-11	QA(25,13)= 0.875E-12
QA(13,28)= 0.104E-10	QA(19,26)= 0.205E-10	QA(25,14)= 0.836E-12
QA(13,29)= .143E-10	QA(19,27)= 0.438E-10	QA(25,17)= 0.782E-12
QA(14,25)= 0.742E-12	QA(19,28)= 0.260E-10	QA(25,18)= 0.774E-12
QA(14,26)= 0.218E-10	QA(19,29)= 0.213E-12	QA(25,19)= 0.771E-12
	QA(20,21)= 0.355E-12	QA(25,21)= 0.368E-12
	QA(20,22)= 0.272E-12	QA(26,12)= 0.447E-12
	QA(20,24)= 0.194E-11	QA(26,15)= 0.820E-12
	QA(20,25)= 0.191E-10	QA(26,16)= 0.798E-12
	QA(20,26)= 0.300E-10	QA(26,17)= 0.782E-12
	QA(20,27)= 0.442E-10	QA(26,18)= 0.774E-12
	QA(20,28)= 0.203E-10	QA(26,19)= 0.771E-12
	QA(21,19)= 0.105E-11	QA(27,13)= 0.890E-12
	QA(21,21)= 0.393E-12	QA(27,14)= 0.850E-12
	QA(21,23)= 0.204E-12	QA(27,15)= 0.820E-12
	QA(21,24)= 0.993E-11	QA(27,16)= 0.798E-12
	QA(21,25)= 0.105E-10	QA(27,17)= 0.782E-12
	QA(21,26)= 0.323E-10	QA(27,18)= 0.774E-12
	QA(21,27)= 0.566E-10	QA(28,15)= 0.820E-12
	QA(21,28)= .283E-10	QA(28,16)= 0.798E-12
	QA(22, 9)= 0.363E-12	QA(28,17)= 0.782E-12
	QA(22,10)= 0.330E-12	QA(28,18)= 0.774E-12
	QA(22,17)= 0.130E-11	QA(29,16)= 0.798E-12
	QA(22,18)= 0.128E-11	QA(29,17)= 0.782E-12
	QA(22,20)= 0.218E-11	QA(29,18)= 0.774E-12
	QA(22,23)= 0.204E-12	QA(34,24)= 0.689E-13
	QA(22,26)= 0.164E-11	QA(35,25)= 0.721E-13
	QA(22,27)= 0.716E-10	QA(35,30)= 0.250E-11



Table 2-7. (continued)

QA(36,20) = 0.439E-12	QA(42,19) = 0.625E-13	QA(52,26) = 0.351E-12
QA(36,26) = 0.763E-13	QA(42,24) = 0.763E-12	QA(53,23) = 0.306E-12
QA(36,27) = 0.108E-11	QA(42,25) = 0.798E-12	QA(53,24) = 0.317E-12
QA(36,29) = 0.117E-11	QA(42,27) = 0.205E-11	QA(54,24) = 0.317E-12
QA(36,29) = 0.802E-11	QA(42,28) = 0.601E-11	QA(54,28) = 0.122E-10
QA(36,30) = 0.180E-10	QA(42,29) = 0.189E-11	QA(55,29) = 0.389E-13
QA(37,20) = 0.418E-12	QA(42,30) = 0.302E-10	QA(56,23) = 0.208E-12
QA(37,24) = 0.915E-12	QA(42,31) = 0.707E-12	QA(56,24) = 0.216E-12
QA(37,25) = 0.957E-12	QA(42,32) = 0.837E-12	QA(56,28) = 0.353E-13
QA(37,26) = 0.101E-11	QA(42,33) = 0.103E-11	QA(56,29) = 0.389E-13
QA(37,28) = 0.980E-11	QA(43,10) = 0.707E-13	QA(57,18) = 0.188E-12
QA(37,29) = 0.188E-10	QA(43,16) = 0.129E-12	QA(57,19) = 0.187E-12
QA(37,30) = 0.180E-10	QA(43,19) = 0.217E-12	QA(57,20) = 0.272E-12
QA(38,21) = 0.850E-12	QA(43,22) = 0.444E-12	QA(57,22) = 0.182E-11
QA(38,24) = 0.915E-12	QA(43,24) = 0.763E-12	QA(57,28) = 0.353E-13
QA(38,25) = 0.957E-12	QA(43,25) = 0.798E-12	QA(57,29) = 0.389E-13
QA(38,26) = 0.101E-11	QA(43,27) = 0.103E-11	QA(58,18) = 0.188E-12
QA(38,28) = 0.113E-10	QA(43,29) = 0.269E-10	QA(58,19) = 0.187E-12
QA(38,29) = 0.312E-10	QA(43,30) = 0.151E-10	QA(58,20) = 0.531E-12
QA(38,30) = 0.521E-11	QA(43,31) = 0.353E-10	QA(58,23) = 0.607E-12
QA(38,31) = 0.105E-11	QA(43,32) = 0.837E-12	QA(58,28) = 0.353E-13
QA(39,20) = 0.397E-12	QA(43,33) = 0.103E-11	QA(58,29) = 0.389E-13
QA(39,21) = 0.850E-12	QA(44,15) = 0.346E-12	QA(59,18) = 0.188E-12
QA(39,25) = 0.159E-12	QA(44,18) = 0.205E-12	QA(59,19) = 0.187E-12
QA(39,26) = 0.275E-12	QA(44,19) = 0.233E-12	QA(59,21) = 0.579E-12
QA(39,28) = 0.153E-13	QA(44,25) = 0.227E-11	QA(59,22) = 0.591E-12
QA(39,29) = 0.432E-10	QA(44,26) = 0.127E-11	QA(59,24) = 0.118E-11
QA(39,30) = 0.139E-10	QA(44,27) = 0.103E-11	QA(59,25) = 0.123E-11
QA(39,31) = 0.209E-11	QA(44,29) = 0.269E-10	QA(59,28) = 0.353E-13
QA(39,32) = 0.124E-11	QA(44,30) = 0.151E-10	QA(59,29) = 0.389E-13
QA(40,16) = 0.474E-13	QA(45,19) = 0.233E-12	QA(60,18) = 0.188E-12
QA(40,17) = 0.465E-13	QA(45,24) = 0.244E-12	QA(60,19) = 0.187E-12
QA(40,24) = 0.152E-12	QA(45,25) = 0.255E-12	QA(60,23) = 0.244E-12
QA(40,25) = 0.159E-12	QA(45,26) = 0.702E-12	QA(60,24) = 0.118E-11
QA(40,27) = 0.122E-10	QA(45,27) = 0.103E-11	QA(60,25) = 0.123E-11
QA(40,28) = 0.115E-10	QA(45,29) = 0.135E-10	QA(60,26) = 0.130E-11
QA(40,29) = 0.465E-11	QA(45,30) = 0.151E-10	QA(60,27) = 0.139E-11
QA(40,30) = 0.726E-11	QA(46,23) = 0.235E-12	QA(60,29) = 0.389E-13
QA(40,31) = 0.457E-11	QA(46,24) = 0.244E-12	QA(61,18) = 0.188E-12
QA(40,32) = 0.540E-11	QA(46,25) = 0.986E-12	QA(61,19) = 0.187E-12
QA(41,16) = 0.474E-13	QA(46,26) = 0.112E-11	QA(61,21) = 0.791E-12
QA(41,17) = 0.465E-13	QA(46,30) = 0.151E-10	QA(61,22) = 0.806E-12
QA(41,18) = 0.627E-13	QA(47,23) = 0.235E-12	QA(61,25) = 0.123E-11
QA(41,19) = 0.625E-13	QA(47,24) = 0.244E-12	QA(61,26) = 0.130E-11
QA(41,24) = 0.152E-12	QA(47,26) = 0.160E-11	QA(61,27) = 0.139E-11
QA(41,25) = 0.159E-12	QA(48,23) = 0.235E-12	QA(61,28) = 0.151E-11
QA(41,27) = 0.288E-11	QA(48,25) = 0.151E-11	QA(62,18) = 0.188E-12
QA(41,28) = 0.286E-11	QA(48,26) = 0.160E-11	QA(62,19) = 0.187E-12
QA(41,29) = 0.738E-11	QA(50,24) = 0.358E-12	QA(62,20) = 0.782E-12
QA(41,30) = 0.347E-10	QA(50,26) = 0.310E-12	QA(62,21) = 0.791E-12
QA(41,32) = 0.540E-11	QA(51,25) = 0.375E-12	QA(62,28) = 0.151E-11
QA(42,15) = 0.578E-11	QA(52,22) = 0.298E-12	QA(63,18) = 0.188E-12
QA(42,16) = 0.129E-12	QA(52,23) = 0.306E-12	QA(63,19) = 0.187E-12
QA(42,17) = 0.634E-13	QA(52,24) = 0.317E-12	QA(63,25) = 0.104E-10
QA(42,18) = 0.627E-13	QA(52,25) = 0.332E-12	QA(63,26) = 0.854E-12

Table 2-7. (continued)

---

QA(63,27)=	0.913E-12
QA(64,18)=	0.188E-12
QA(64,19)=	0.187E-12
QA(64,26)=	0.110E-10
QA(64,27)=	0.118E-10
QA(65,18)=	0.188E-12
QA(65,19)=	0.187E-12
QA(65,28)=	0.128E-10
QA(66,11)=	0.438E-11
QA(66,12)=	0.409E-11
QA(66,22)=	0.198E-12
QA(67,12)=	0.409E-11
QA(69,13)=	0.387E-11
QA(68,14)=	0.370E-11
QA(71,10)=	0.111E-11
QA(71,11)=	0.102E-11
QA(72,10)=	0.111E-11
QA(72,11)=	0.102E-11

---

+ (I,J); (longitude, latitude)=(-180°+(I-1)×5°, -90°+(J-1)×5°),

I=1,72, J=1,37.

Longitude -180°=180°W, 180°=180°E.

Latitude -90°=90°S, 90°=90°N.

++ QA(I,J), I=1,72, J=1,37, are fluxes averaged over the area of 5°×5°.

+++ QA(I,J)=0 for the sets of I and J except those listed in the table.

$(180^{\circ}\text{W}, 90^{\circ}\text{S}) \longrightarrow (1, 1)$   
 $(180^{\circ}\text{W}, 90^{\circ}\text{N}) \longrightarrow (1, 37)$   
 $(0^{\circ}, 0^{\circ}) \longrightarrow (37, 19)$   
 $(175^{\circ}\text{E}, 90^{\circ}\text{S}) \longrightarrow (71, 1)$   
 $(175^{\circ}\text{E}, 90^{\circ}\text{N}) \longrightarrow (72, 37)$

(b)  $\text{CH}_4$  (Methane)

$\text{CH}_4$ は大気中に最も多量に存在する炭化水素で、生物学的な生成が排出量の少なくとも80%以上を占める(Ehhalt, 1974<sup>(81)</sup>)。他の炭化水素との濃度レベルを比較すれば、非都市域での $\text{CH}_4$ の平均的な濃度が前で述べたように1.5 ppm程度であるのに対して、他の炭化水素はそれぞれppb以下の濃度である。たとえば、前田(1977)<sup>(89)</sup>は、八丈島沖合の海上( $32^{\circ}\text{N}$ ,  $140^{\circ}\text{E}$ )で、平均値として次の値を報告している。

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.06 ppb
$\text{C}_2\text{H}_2$	0.24 ppb
$\text{C}_3\text{H}_8$	0.36 ppb
$\text{C}_3\text{H}_6$	0.42 ppb
iso - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.30 ppb
n - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.60 ppb
iso - $\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.48 ppb
n - $\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.42 ppb

さて、 $\text{CH}_4$ の排出強度は、Ehhalt (1974)<sup>(81)</sup>によって論じられ、最近では Peters & Chameides (1978)<sup>(87)</sup>によってまとめられた。 $\text{CH}_4$ のソースとして有機物の嫌気性分解の重要性が認識されている。Ehhalt (1974)<sup>(81)</sup>は、さらにそれを次のようなカテゴリーに分け、大きさを推定した。(i) 水田 (rice paddy fields), (ii) 沼沢地 (swamps, marshes), (iii) 畑 (upland fields), ツンドラ (tundra) および森林 (forests), (iv) 動物の腸内発酵 (enteric

Table 2-8. Summary of biogenic sources of CH<sub>4</sub>.  
(Taken from Peters and Chameides, 1978<sup>(87)</sup>)

Source	Strength( $10^{14}$ gyr <sup>-1</sup> )	Reference
Rice paddy fields	2.8	Ehhalt update of Koyama data
Swamps and marshes	1.2 - 2.6	Ehhalt, Baker-Blocker et al.
Upland fields, forests and tundra	0.12 - 0.23	Ehhalt estimate based on Koyama data
Enteric fermentation of animals	1.0 - 2.2	Ehhalt update of Hutchinson and Woodwell data
-----		
Anthropogenic source*	0.156 - 0.494	Hitchcock and Wechsler(1972) taken from Ehhalt (1974) <sup>(81)</sup>
Coal mining	0.063 - 0.22	
Lignite mining	0.016 - 0.057	
Industrial losses	0.07 - 0.21	
Volcanic emissions	0.02	

\* Anthropogenic source includes volcanic emissions.

Table 2-9. Anthropogenic source strength of CH<sub>4</sub> in the world.  
unit; kmol/m<sup>2</sup>-sec

+,++			
Q3( 4, 31)=	0.600E-15	Q3(15,27)=	0.744E-12
Q3( 4, 32)=	0.710E-15	Q3(15,28)=	0.746E-12
Q3( 4, 33)=	0.877E-15	Q3(15,29)=	0.632E-12
Q3( 5, 24)=	0.604E-13	Q3(15,30)=	0.258E-12
Q3( 5, 31)=	0.600E-15	Q3(15,31)=	0.296E-12
Q3( 5, 32)=	0.710E-15	Q3(16,24)=	0.331E-11
Q3( 5, 33)=	0.877E-15	Q3(16,26)=	0.802E-12
Q3( 6, 23)=	0.583E-13	Q3(16,27)=	0.231E-11
Q3( 6, 31)=	0.600E-15	Q3(16,28)=	0.206E-11
Q3( 6, 32)=	0.710E-15	Q3(16,29)=	0.931E-12
Q3( 6, 33)=	0.877E-15	Q3(16,30)=	0.258E-12
Q3( 7, 31)=	0.600E-15	Q3(16,31)=	0.296E-12
Q3( 7, 32)=	0.710E-15	Q3(17,23)=	0.319E-11
Q3( 7, 33)=	0.877E-15	Q3(17,24)=	0.331E-11
Q3( 8, 31)=	0.600E-15	Q3(17,25)=	0.186E-11
Q3( 8, 32)=	0.710E-15	Q3(17,26)=	0.373E-11
Q3( 8, 33)=	0.877E-15	Q3(17,27)=	0.438E-11
Q3( 9, 31)=	0.600E-15	Q3(17,28)=	0.263E-11
Q3(10, 31)=	0.296E-12	Q3(17,29)=	0.829E-12
Q3(11, 30)=	0.258E-12	Q3(17,30)=	0.258E-12
Q3(11, 31)=	0.296E-12	Q3(17,31)=	0.296E-12
Q3(12, 29)=	0.230E-12	Q3(18,22)=	0.155E-11
Q3(12, 30)=	0.258E-12	Q3(18,23)=	0.160E-11
Q3(12, 31)=	0.296E-12	Q3(18,25)=	0.214E-11
Q3(13, 26)=	0.877E-12	Q3(18,26)=	0.312E-11
Q3(13, 27)=	0.107E-11	Q3(18,27)=	0.409E-11
Q3(13, 28)=	0.149E-11	Q3(18,28)=	0.425E-11
Q3(13, 29)=	0.230E-12	Q3(18,29)=	0.230E-12
Q3(13, 30)=	0.258E-12	Q3(18,30)=	0.258E-12
Q3(13, 31)=	0.296E-12	Q3(18,31)=	0.296E-12
Q3(14, 26)=	0.125E-11	Q3(19,22)=	0.137E-11
Q3(14, 27)=	0.319E-12	Q3(19,23)=	0.319E-11
Q3(14, 28)=	0.169E-11	Q3(19,25)=	0.118E-11
Q3(14, 29)=	0.632E-12	Q3(19,26)=	0.363E-11
Q3(14, 30)=	0.258E-12	Q3(19,27)=	0.363E-11
Q3(14, 31)=	0.296E-12	Q3(19,28)=	0.387E-11
Q3(15, 26)=	0.893E-12	Q3(19,29)=	0.230E-12
		Q3(19,30)=	0.258E-12
		Q3(20,21)=	0.204E-11
		Q3(20,22)=	0.917E-12
		Q3(20,24)=	0.102E-11
		Q3(20,25)=	0.122E-11
		Q3(20,26)=	0.394E-11
		Q3(20,27)=	0.255E-11
		Q3(20,28)=	0.833E-12
		Q3(20,29)=	0.230E-12
		Q3(20,30)=	0.258E-12
		Q3(21,18)=	0.683E-12
		Q3(21,19)=	0.147E-11
		Q3(21,21)=	0.641E-12
		Q3(21,23)=	0.106E-11
		Q3(21,25)=	0.866E-12
		Q3(21,26)=	0.168E-11
		Q3(21,27)=	0.188E-11
		Q3(21,28)=	0.209E-12
		Q3(21,29)=	0.230E-12
		Q3(22, 9)=	0.381E-12
		Q3(22,10)=	0.347E-12
		Q3(22,11)=	0.320E-12
		Q3(22,12)=	0.299E-12
		Q3(22,13)=	0.283E-12
		Q3(22,17)=	0.226E-11
		Q3(22,18)=	0.224E-11
		Q3(22,19)=	0.223E-11
		Q3(22,23)=	0.132E-11
		Q3(22,24)=	0.478E-14
		Q3(22,27)=	0.148E-11
		Q3(22,28)=	0.913E-12
		Q3(22,29)=	0.230E-12
		Q3(22,30)=	0.258E-12
		Q3(22,31)=	0.296E-12
		Q3(23, 8)=	0.427E-12
		Q3(23, 9)=	0.366E-11
		Q3(23,10)=	0.333E-11
		Q3(23,11)=	0.307E-11
		Q3(23,12)=	0.287E-11
		Q3(23,13)=	0.272E-11
		Q3(23,14)=	0.270E-12
		Q3(23,15)=	0.261E-12
		Q3(23,16)=	0.705E-12
		Q3(23,17)=	0.239E-11
		Q3(23,18)=	0.236E-11
		Q3(23,21)=	0.146E-11
		Q3(23,23)=	0.126E-11
		Q3(23,27)=	0.683E-13
		Q3(23,28)=	0.267E-12
		Q3(23,29)=	0.230E-12
		Q3(23,30)=	0.258E-12
		Q3(23,31)=	0.296E-12
		Q3(24,11)=	0.307E-11
		Q3(24,12)=	0.237E-11
		Q3(24,13)=	0.272E-11
		Q3(24,14)=	0.260E-11
		Q3(24,15)=	0.594E-12
		Q3(24,16)=	0.577E-12
		Q3(24,17)=	0.226E-11
		Q3(24,18)=	0.392E-11
		Q3(24,19)=	0.167E-11
		Q3(24,20)=	0.144E-11
		Q3(24,21)=	0.146E-11
		Q3(24,23)=	0.278E-12
		Q3(24,28)=	0.209E-12
		Q3(24,29)=	0.230E-12
		Q3(24,30)=	0.258E-12
		Q3(24,31)=	0.296E-12
		Q3(25,12)=	0.287E-11
		Q3(25,13)=	0.272E-11
		Q3(25,14)=	0.260E-11
		Q3(25,15)=	0.127E-11
		Q3(25,16)=	0.577E-12

Table 2-9. (continued)

Q3(25,17)=	0.170E-11	Q3(37,24)=	0.142E-12	Q3(41,30)=	0.650E-11
Q3(25,18)=	0.168E-11	Q3(37,25)=	0.148E-12	Q3(41,31)=	0.332E-12
Q3(25,19)=	0.167E-11	Q3(37,26)=	0.157E-12	Q3(42,13)=	0.113E-11
Q3(25,20)=	0.134E-12	Q3(37,27)=	0.129E-11	Q3(42,15)=	0.482E-12
Q3(25,29)=	0.230E-12	Q3(37,28)=	0.545E-11	Q3(42,16)=	0.536E-12
Q3(25,30)=	0.258E-12	Q3(37,29)=	0.629E-11	Q3(42,17)=	0.111E-12
Q3(26,12)=	0.699E-11	Q3(37,30)=	0.369E-11	Q3(42,18)=	0.110E-12
Q3(26,13)=	0.193E-11	Q3(38,20)=	0.194E-11	Q3(42,19)=	0.109E-12
Q3(26,14)=	0.132E-11	Q3(38,21)=	0.208E-11	Q3(42,20)=	0.928E-13
Q3(26,15)=	0.178E-11	Q3(38,22)=	0.187E-11	Q3(42,24)=	0.295E-12
Q3(26,16)=	0.173E-11	Q3(38,24)=	0.142E-12	Q3(42,25)=	0.309E-12
Q3(26,17)=	0.170E-11	Q3(38,25)=	0.148E-12	Q3(42,28)=	0.983E-12
Q3(26,18)=	0.163E-11	Q3(38,26)=	0.157E-12	Q3(42,29)=	0.824E-11
Q3(26,19)=	0.167E-11	Q3(38,28)=	0.545E-11	Q3(42,30)=	0.162E-11
Q3(26,29)=	0.208E-13	Q3(38,29)=	0.955E-11	Q3(42,31)=	0.629E-12
Q3(26,29)=	0.230E-12	Q3(38,31)=	0.357E-12	Q3(42,32)=	0.744E-12
Q3(27,14)=	0.184E-11	Q3(39,19)=	0.259E-13	Q3(43,13)=	0.363E-12
Q3(27,15)=	0.178E-11	Q3(39,20)=	0.121E-11	Q3(43,14)=	0.140E-11
Q3(27,16)=	0.173E-11	Q3(39,21)=	0.183E-11	Q3(43,15)=	0.288E-11
Q3(27,17)=	0.170E-11	Q3(39,22)=	0.187E-11	Q3(43,17)=	0.526E-12
Q3(27,18)=	0.168E-11	Q3(39,23)=	0.192E-11	Q3(43,18)=	0.358E-11
Q3(27,19)=	0.167E-11	Q3(39,26)=	0.650E-12	Q3(43,19)=	0.262E-11
Q3(28,15)=	0.178E-11	Q3(39,28)=	0.464E-11	Q3(43,21)=	0.795E-12
Q3(28,16)=	0.173E-11	Q3(39,29)=	0.854E-11	Q3(43,22)=	0.811E-12
Q3(28,17)=	0.170E-11	Q3(39,30)=	0.516E-11	Q3(43,23)=	0.833E-12
Q3(28,18)=	0.168E-11	Q3(39,31)=	0.713E-12	Q3(43,24)=	0.295E-12
Q3(29,16)=	0.173E-11	Q3(40,14)=	0.108E-11	Q3(43,25)=	0.309E-12
Q3(29,17)=	0.170E-11	Q3(40,15)=	0.104E-11	Q3(43,27)=	0.342E-11
Q3(29,18)=	0.168E-11	Q3(40,16)=	0.286E-12	Q3(43,29)=	0.144E-11
Q3(30,18)=	0.168E-11	Q3(40,17)=	0.280E-12	Q3(43,30)=	0.162E-11
Q3(33,32)=	0.170E-12	Q3(40,18)=	0.277E-12	Q3(43,31)=	0.185E-11
Q3(34,22)=	0.148E-11	Q3(40,19)=	0.228E-13	Q3(43,32)=	0.744E-12
Q3(34,23)=	0.335E-12	Q3(40,20)=	0.928E-13	Q3(44,14)=	0.246E-12
Q3(34,24)=	0.825E-12	Q3(40,21)=	0.204E-12	Q3(44,15)=	0.237E-12
Q3(35,21)=	0.948E-12	Q3(40,22)=	0.208E-12	Q3(44,16)=	0.156E-12
Q3(35,22)=	0.330E-12	Q3(40,27)=	0.296E-11	Q3(44,17)=	0.153E-12
Q3(35,23)=	0.335E-12	Q3(40,28)=	0.256E-11	Q3(44,18)=	0.321E-11
Q3(35,24)=	0.747E-12	Q3(40,29)=	0.679E-11	Q3(44,19)=	0.180E-11
Q3(35,25)=	0.863E-12	Q3(40,30)=	0.276E-11	Q3(44,20)=	0.356E-11
Q3(35,27)=	0.112E-11	Q3(40,31)=	0.664E-12	Q3(44,21)=	0.361E-11
Q3(35,30)=	0.624E-11	Q3(40,32)=	0.392E-12	Q3(44,22)=	0.811E-12
Q3(36,20)=	0.887E-13	Q3(41,13)=	0.113E-11	Q3(44,23)=	0.833E-12
Q3(36,21)=	0.364E-12	Q3(41,14)=	0.159E-11	Q3(44,25)=	0.217E-12
Q3(36,22)=	0.330E-12	Q3(41,15)=	0.104E-11	Q3(44,26)=	0.101E-12
Q3(36,23)=	0.339E-12	Q3(41,16)=	0.286E-12	Q3(44,27)=	0.342E-11
Q3(36,24)=	0.352E-12	Q3(41,17)=	0.280E-12	Q3(44,29)=	0.144E-11
Q3(36,25)=	0.148E-12	Q3(41,18)=	0.110E-12	Q3(44,30)=	0.162E-11
Q3(36,26)=	0.913E-12	Q3(41,19)=	0.109E-12	Q3(44,31)=	0.185E-11
Q3(36,27)=	0.258E-11	Q3(41,20)=	0.928E-13	Q3(45,16)=	0.231E-12
Q3(36,29)=	0.329E-11	Q3(41,21)=	0.408E-12	Q3(45,19)=	0.180E-11
Q3(36,30)=	0.369E-11	Q3(41,22)=	0.416E-12	Q3(45,20)=	0.278E-11
Q3(37,20)=	0.319E-12	Q3(41,23)=	0.428E-12	Q3(45,21)=	0.281E-11
Q3(37,21)=	0.597E-12	Q3(41,27)=	0.109E-11	Q3(45,22)=	0.363E-11
Q3(37,22)=	0.610E-12	Q3(41,29)=	0.441E-11	Q3(45,23)=	0.833E-12
Q3(37,23)=	0.339E-12	Q3(41,29)=	0.831E-11	Q3(45,24)=	0.180E-13

Table 2-9. (continued)

Q8(45,25)=	0.188E-13	Q3(51,27)=	0.121E-11	Q8(57,22)=	0.229E-11
Q8(45,26)=	0.548E-12	Q3(51,28)=	0.131E-11	Q8(57,23)=	0.274E-12
Q8(45,27)=	0.342E-11	Q3(51,29)=	0.144E-11	Q3(57,24)=	0.124E-11
Q8(45,28)=	0.131E-11	Q3(51,30)=	0.162E-11	Q8(57,25)=	0.129E-11
Q3(45,29)=	0.144E-11	Q3(51,31)=	0.185E-11	Q3(57,26)=	0.137E-11
Q3(45,30)=	0.162E-11	Q3(52,22)=	0.745E-11	Q3(57,27)=	0.146E-11
Q8(45,31)=	0.185E-11	Q8(52,23)=	0.765E-11	Q8(57,28)=	0.269E-12
Q3(46,14)=	0.167E-11	Q8(52,24)=	0.794E-11	Q3(57,29)=	0.296E-12
Q3(46,15)=	0.161E-11	Q3(52,25)=	0.830E-11	Q8(57,30)=	0.162E-11
Q3(46,19)=	0.279E-12	Q8(52,26)=	0.878E-11	Q3(57,31)=	0.185E-11
Q8(46,21)=	0.283E-12	Q8(52,27)=	0.146E-11	Q3(58,18)=	0.596E-12
Q8(46,22)=	0.628E-12	Q3(52,28)=	0.131E-11	Q8(58,21)=	0.888E-12
Q3(46,23)=	0.174E-13	Q3(52,29)=	0.144E-11	Q8(58,23)=	0.423E-12
Q8(46,24)=	0.180E-13	Q3(52,30)=	0.162E-11	Q3(58,24)=	0.124E-11
Q8(46,25)=	0.188E-13	Q3(52,31)=	0.185E-11	Q8(58,25)=	0.129E-11
Q3(46,26)=	0.188E-11	Q8(53,20)=	0.812E-12	Q8(58,26)=	0.137E-11
Q3(46,28)=	0.131E-11	Q3(53,21)=	0.730E-11	Q3(58,27)=	0.146E-11
Q3(46,29)=	0.144E-11	Q3(53,22)=	0.745E-11	Q3(58,28)=	0.269E-12
Q8(46,30)=	0.162E-11	Q8(53,23)=	0.765E-11	Q8(58,29)=	0.296E-12
Q8(46,31)=	0.185E-11	Q3(53,24)=	0.794E-11	Q8(58,30)=	0.162E-11
Q3(47,16)=	0.157E-11	Q3(53,25)=	0.830E-11	Q3(58,31)=	0.185E-11
Q8(47,20)=	0.280E-12	Q3(53,27)=	0.146E-11	Q3(59,21)=	0.404E-12
Q8(47,21)=	0.283E-12	Q3(53,29)=	0.144E-11	Q8(59,22)=	0.412E-12
Q8(47,22)=	0.566E-13	Q8(53,30)=	0.162E-11	Q3(59,24)=	0.124E-11
Q3(47,23)=	0.174E-13	Q3(53,31)=	0.185E-11	Q8(59,25)=	0.129E-11
Q3(47,24)=	0.180E-13	Q3(54,23)=	0.765E-11	Q3(59,26)=	0.137E-11
Q8(47,25)=	0.809E-12	Q8(54,24)=	0.967E-11	Q8(59,27)=	0.146E-11
Q8(47,26)=	0.855E-12	Q3(54,25)=	0.311E-11	Q8(59,28)=	0.269E-12
Q8(47,29)=	0.144E-11	Q3(54,26)=	0.137E-11	Q3(59,29)=	0.296E-12
Q3(47,30)=	0.162E-11	Q3(54,27)=	0.146E-11	Q3(59,30)=	0.162E-11
Q8(47,31)=	0.185E-11	Q3(54,28)=	0.159E-11	Q8(59,31)=	0.185E-11
Q8(48,23)=	0.174E-13	Q8(54,29)=	0.144E-11	Q3(60,13)=	0.880E-12
Q8(48,25)=	0.809E-12	Q3(54,30)=	0.162E-11	Q8(60,14)=	0.841E-12
Q3(48,26)=	0.855E-12	Q3(54,31)=	0.185E-11	Q3(60,19)=	0.594E-12
Q3(48,27)=	0.121E-11	Q8(55,24)=	0.139E-10	Q3(60,20)=	0.988E-13
Q8(48,28)=	0.131E-11	Q8(55,25)=	0.135E-11	Q3(60,24)=	0.124E-11
Q3(48,29)=	0.144E-11	Q3(55,26)=	0.137E-11	Q3(60,25)=	0.129E-11
Q3(48,30)=	0.162E-11	Q3(55,27)=	0.146E-11	Q8(60,26)=	0.137E-11
Q8(48,31)=	0.185E-11	Q3(55,28)=	0.159E-11	Q8(60,27)=	0.146E-11
Q3(49,25)=	0.809E-12	Q8(55,29)=	0.174E-11	Q3(60,28)=	0.185E-11
Q3(49,26)=	0.855E-12	Q3(55,30)=	0.162E-11	Q3(60,29)=	0.296E-12
Q3(49,27)=	0.121E-11	Q3(55,31)=	0.185E-11	Q3(60,30)=	0.162E-11
Q8(49,29)=	0.144E-11	Q8(56,20)=	0.596E-12	Q8(60,31)=	0.185E-11
Q8(49,30)=	0.162E-11	Q3(56,22)=	0.120E-11	Q8(61,13)=	0.880E-12
Q3(49,31)=	0.185E-11	Q3(56,23)=	0.123E-11	Q8(61,14)=	0.841E-12
Q3(50,24)=	0.382E-11	Q3(56,24)=	0.128E-11	Q8(61,18)=	0.596E-12
Q8(50,25)=	0.909E-12	Q3(56,25)=	0.129E-11	Q8(61,22)=	0.483E-12
Q3(50,26)=	0.961E-12	Q8(56,26)=	0.137E-11	Q3(61,25)=	0.129E-11
Q3(50,27)=	0.121E-11	Q3(56,27)=	0.146E-11	Q3(61,26)=	0.137E-11
Q3(50,28)=	0.131E-11	Q3(56,28)=	0.269E-12	Q8(61,27)=	0.146E-11
Q8(50,29)=	0.144E-11	Q8(56,29)=	0.296E-12	Q3(61,28)=	0.159E-11
Q3(50,30)=	0.162E-11	Q3(56,30)=	0.162E-11	Q8(61,30)=	0.162E-11
Q8(50,31)=	0.185E-11	Q3(56,31)=	0.185E-11	Q8(61,31)=	0.185E-11
Q8(51,25)=	0.399E-11	Q3(57,19)=	0.594E-12	Q3(62,13)=	0.880E-12
Q8(51,26)=	0.961E-12	Q3(57,20)=	0.988E-13	Q8(62,14)=	0.841E-12

Table 2-9. (continued)

---

Q3(62,15)=	0.811E-12	
Q3(62,20)=	0.468E-12	+ (I,J); (longitude, latitude)=(-180°+
QB(62,21)=	0.474E-12	(I-1)×5°, -90°+(J-1)×5°), I=1,72, J=1,
Q3(62,26)=	0.523E-12	37.
Q3(62,27)=	0.978E-12	
Q3(62,28)=	0.159E-11	Longitude -180°=180°W, 180°=180°E.
QB(62,29)=	0.174E-11	Latitude -90°=90°S, 90°=90°N.
QB(62,30)=	0.162E-11	
Q3(62,31)=	0.185E-11	++ QB(I,J), I=1,72, J=1,37, are fluxes
Q3(63,13)=	0.880E-12	averaged over the area of 5°×5°.
QB(63,14)=	0.841E-12	+++ QB(I,J)=0 for the sets of I and J
Q3(63,15)=	0.811E-12	except those listed in the table.
Q3(63,16)=	0.789E-12	
Q3(63,25)=	0.570E-12	
Q3(63,28)=	0.159E-11	
QB(63,29)=	0.144E-11	
Q3(63,30)=	0.162E-11	
Q3(63,31)=	0.185E-11	
QB(64,13)=	0.880E-12	
QB(64,14)=	0.841E-12	
Q3(64,15)=	0.811E-12	
Q3(64,16)=	0.789E-12	
Q3(64,26)=	0.602E-12	
QB(64,28)=	0.131E-11	
QB(64,29)=	0.144E-11	
Q3(64,30)=	0.162E-11	
QB(64,31)=	0.185E-11	
Q3(65,12)=	0.930E-12	
Q3(65,13)=	0.880E-12	
Q3(65,14)=	0.841E-12	
Q3(65,15)=	0.811E-12	
QB(65,18)=	0.596E-12	
Q3(65,27)=	0.644E-12	
Q3(65,28)=	0.698E-12	
QB(65,29)=	0.144E-11	
Q3(65,30)=	0.162E-11	
Q3(65,31)=	0.185E-11	
QB(66,12)=	0.930E-12	
Q3(66,13)=	0.880E-12	
Q3(66,14)=	0.841E-12	
Q3(66,15)=	0.811E-12	
QB(66,16)=	0.789E-12	
QB(66,31)=	0.185E-11	
Q3(67,13)=	0.880E-12	
Q3(67,14)=	0.841E-12	
QB(67,31)=	0.185E-11	
Q3(68,31)=	0.185E-11	
QB(69,30)=	0.162E-11	
Q3(70,31)=	0.185E-11	
Q3(71,10)=	0.303E-11	
QB(72,11)=	0.280E-11	
Q3(72,12)=	0.262E-11	

---



fermentation of animals)。Table 2-8 にこれらのソースの推定値と人工ソースの推定値を示す。

最近, Baker - Blocker ら (1977)<sup>(90)</sup> は, 沼沢地 (swamps and marshes) からの CH<sub>4</sub> フラックスを温度の関数として定式化した。

$$F_{CH_4} = 4.6 \times 10^{-5} - 5.6 \times 10^{-6} T + 2.6 \times 10^{-7} T^2 \text{ (g/cm}^2\text{/day)}$$

$$= 3.32755 \times 10^{-10} - 4.05093 \times 10^{-11} T + 1.88079 \times 10^{-12} T^2$$

(k mol/m<sup>2</sup>/sec)

T: 地表下の気温 (°C)

(2-21)

Table 2-9 に, 推定された CH<sub>4</sub> フラックスの世界分布を示す<sup>(91)</sup>。ただし, Table 2-9 の数値には沼沢地からの CH<sub>4</sub> フラックスが含まれておらず, 真の CH<sub>4</sub> フラックスは Table 2-9 に (2-21) 式による計算値を加えたものとなる。

### 3-1-2 物質移動抵抗 — 大気と地表間の —

海, 土壌, 植物などの地球表面は, 汚染物質に対してソースやシンクとして作用する。大気汚染物質, 特に SO<sub>2</sub> に関してその大気から地面や植物への移動は沈着速度 (deposition velocity) という形でよく研究されているが, CO や CH<sub>4</sub> は SO<sub>2</sub> にくらべれば極めて水への溶解性が低い物質であり, SO<sub>2</sub> と同じようには扱えない。本項では CO, CH<sub>4</sub> の大気 — 地表間の物質移動速度を定式化する。

最近, Wesley & Hicks (1977)<sup>(91)</sup> および O'Dell, Taheri & Kabel (1977)<sup>(92)</sup> によってなされた研究を基にして検討する。Wesley らと O'Dell らは, SO<sub>2</sub> の植物のある地面による取り込みを研究し, SO<sub>2</sub> の移動抵抗をいくつかのプロセスに分解した。個々のプロセスに対する Wesley と O'Dell の言葉の使い方には違いがあるが, ここでは Wesley らのものを用いる。

彼らは, SO<sub>2</sub> が大気から植物の細胞内に取り込まれるまでの全抵抗を, いくつかの抵抗の直列接続として表した。それらは,

aerodynamic resistance ( $r_a$ )

surface resistance ( $r_s$ )

cf. O'Dellによれば, これが aerodynamic resistance

stomatal resistance ( $r_c$ )

mesophyllic resistance ( $r_m$ )

cf. これは, O'Dell だけが考慮している

である。

さて, 接地境界層内 (50~100m) では風のせん断力, 熱フラックス, 水蒸気のフラックスなどが, 高さにかかわらずほぼ一定であると考えられている (constant flux layer)。大気の中立状態におけるこの層内での質量フラックス — グラディエントの関係は,

$$F_c = K_c \frac{\partial C}{\partial z}, \quad K_c = k u_* z \quad (2-22)$$

であらわせる。ここで,  $k$  は Karman 定数 (約 0.4),  $u_*$  は摩擦速度,  $F_c$  は質量フラックスで定数とみなす。また, 座標軸  $z$  は鉛直上向きを正にとり,  $F_c$  は下向きを正にとりとする。上式を  $z = z_{oc}$  で  $C = C_{oc}$ , また,  $z$  で  $C = C_z$  として積分することにより次式を得る。

$$C_z - C_{oc} = F_c (k u_*)^{-1} \ln (z / z_{oc}) \quad (2-23)$$

ここで, 大気の非中立状態に適応できるように, Panofsky (1963)<sup>(93)</sup> によって導入された補正項  $\psi_c$  を用いると (2-23) 式は (2-23') 式に変換される。

$$C_z - C_{oc} = F_c (k u_*)^{-1} [\ln (z / z_{oc}) - \psi_c] \quad (2-23')$$

ここで,  $z_{oc}$  は改定された粗度長で, 輸送される気体に固有のものである。<sup>(91)</sup>

さて, Wesley と Hicks<sup>(91)</sup> は (2-23') 式を (2-24) 式に変形して, aerodynamic

抵抗  $r_a$  と surface 抵抗  $r_s$  とを (2-25) 式および (2-57) 式により定義した。

$$C_z - C_{oc} = F_c (k u_*)^{-1} [\ln(z/z_o) + \ln(z_o/z_{oc}) - \psi_c] \quad (2-24)$$

$$r_a = (k u_*)^{-1} [\ln(z/z_o) - \psi_c] \quad (2-25)$$

$$r_s = (k u_*)^{-1} \ln(z_o/z_{oc}) \quad (2-57)$$

ここで,  $z_o$  は粗度長さである。

さらに, 彼らは  $SO_2$  の場合  $C_{oc}$  が通常, 乾燥した表面に対しては 0 でなく, また mesophyll cell の極く近傍の空気中では 0 に近いことから, stomatal 抵抗 (あるいは canopy resistance)  $r_c$  を導入した。Wesley らは抵抗としては  $r_a$ ,  $r_s$ ,  $r_c$  の三種類だけで,  $SO_2$  の高い溶解性の故に mesophyll cell 内での液側の抵抗を考えなかったが, O'Dell ら<sup>(92)</sup> は, さらに mesophyll resistance  $r_m$  を考慮している。

さて, Wesley らの定式化は次のようにまとめられる。

$$\left. \begin{aligned} C_z &= F_c (r_a + r_s + r_c) \\ &= F_c (k u_*)^{-1} [\ln(z/z_o) - \psi_c + k u_* r_s + k u_* r_c] \end{aligned} \right\} \quad (2-58)$$

(2-58) 式の surface 抵抗  $r_s$  は, 仮想的な  $z_{oc}$  を導入して (2-57) 式で定義されているが, 普通は surface transfer function  $B^{-1}$  によって表わされ, 気体側境界膜抵抗とみなせる<sup>(91)</sup>。Table 2-10 に Wesley ら (1977)<sup>(91)</sup> による各抵抗の定義, および O'Dell ら (1977)<sup>(92)</sup> による定義を概括する。

次に, 大気 — 海, 大気 — 土壌, 大気 — 植物におおわれた土壌間の  $CO$ ,  $CH_4$  の物質移動を考察する。

Table 2-10. Resistance to mass transfer between atmosphere and ocean or ground.

Wesely and Hicks (1977)<sup>(91)</sup> O'Dell, Taheri, and Kabel (1977)<sup>(92)</sup>

"Aerodynamic resistance"

$$r_a = (k u_*^*)^{-1} (\ln(z/z_0) - \psi_c),$$

Where  $k=0.41$ ; Karman const.,

$u_*^*$ ; friction velocity,

$z_0$ ; roughness length,

$\psi_c$ ; correction functions,

For  $0 < z/L < 1$ ,

$$\psi_H = \psi_W = \psi_M = -5z/L$$

For  $0 > z/L > -1$ ,

$$\psi_H = \psi_W = \exp(0.598 + 0.39 \cdot \ln(-z/L) - 0.090 (\ln(-z/L))^2)$$

$$\psi_M = \exp(0.032 + 0.448 \cdot \ln(-z/L) - 0.132 (\ln(-z/L))^2).$$

N.B.  $L$ ; Monin-Obukhov length,

suffix H; for heat

suffix W; for water vapor

suffix M; momentum

"Surface resistance"

$$r_s \propto S_c^\alpha R_e^\beta$$

where  $R_e = u_* z_0 / \nu$ ,  $S_c = \nu / D_c$ .

N.B. This relation is good for flow over a surface with bluff elements, but in sufficiently turbulent flow ( $R_e > 100$ ) over a plant canopy, this formulation is not accurate.

$$++ \quad k B^{-1} = k u_* r_s = \ln(z_0/z_{oc}) = 2(\kappa/D_c)$$

where  $B^{-1}$ ; surface transfer function,  $\kappa$ ; thermal diffusivity  $D_c$ ; molecular diffusivity.

N.B. There is other relation

"Aerodynamic resistance"

$$\frac{dk}{D} = \frac{d}{Dr_a} = \kappa (R_e)^\beta (S_c)^{1/3}$$

where  $D$ ; molecular diffusivity,

$d$ ; characteristic length,

$k$ ; mass or heat transfer coef.,

$r_a$ ; resistance,  $\kappa, \beta$ ; some numbers.

N.B. This equation is analogous to Pohlhausen's relation relative to heat or mass transfer in a boundary layer near a flat plate.

between  $z_{oc}$  and  $D_c$ . (Hicks 1975)

$$z_{oc} \approx D_c / (ku_*)$$

++ Wesley and Hicks (1977) use this relation.

---

"Stomatal resistance"

$$r_c = 0.4 D_{H_2O} / D_c \text{ scm}^{-1}$$

where  $r_c$ ; stomatal resistance,  
 $D_{H_2O}$ ; molecular diffusivity of water vapor,  
 $D_c$ ; molecular diffusivity of the gas of interest, C.

N.B. Stomatal resistance is inversely proportional to the molecular diffusivity of the gas of interest. As the stomatal resistance of water vapor, the value of  $0.4 \text{ scm}^{-1}$  is adopted.

---

"Stomatal resistance"

$$r_s = p / bD$$

where  $r_s$ ; stomatal resistance,  
 $p = 4L_e / (\pi aN)$ .

$a, b$ ; the major and minor lengths of the opening  
 $L_e$ ; effective length of tube  
 $N$ ; the number of pores per unit leaf area.

---

"Mesophyllic resistance"

$$r_m = \frac{1}{A_m N} \left( \frac{1}{\sqrt{k' D_1} \tanh b_1} - \frac{1}{k' L_m} \right)$$

where  $r_m$ ; mesophyllic resistance,  
 $L_m$ ; mesophyll length,

$A_m$ ; the available area for uptake in the mesophyll associated with a single stoma,

$k'$ ; the first order rate constant which represents all reactions in the mesophyll.

$D_1$ ; the effective diffusivity of pollutant A in the mesophyll cell.

In this equation, some parameters such as  $L_m$ ,  $A_m$ ,  $k'$  etc. are not available.

---

(a) 大気 — 海面の物質移動

aerodynamic な抵抗を  $Y_a$ , Surface 抵抗  $Y_s$ , 液側の抵抗  $Y_c$  とすると, フラックス, 濃度, 抵抗の関係は次式であらわせる。

$$\begin{cases} F_c (Y_a + Y_s + Y_c) = C_{gz} - C^* \\ F_c (Y_a + Y_s) = C_{gz} - C_{goc} \\ F_c Y_c = C_{goc} - C^* \end{cases} \quad (2-59)$$

ここで,  $F_c$  はフラックスで鉛直下向きを正とする。 $C_{gz}$  は高さ  $z$  での気相濃度,  $C_{goc}$  は気液界面での気体側平衡濃度, また  $C^*$  は液側本体 (深さ  $z$ ) での濃度  $C_{ez}$  に平衡な気相濃度である。Fig. 2-14a に, これらの関係を図示する。次に  $Y_a$ ,  $Y_s$ ,  $Y_c$  それぞれの大きさを調べる。

(i) Aerodynamic resistance  $Y_a$

すでに述べたように,  $Y_a$  は (2-25 式) で与えられる。

$$Y = (k u_*)^{-1} [\ln(z/z_0) - \psi_c] \quad (2-25)$$

この式で, 摩擦速度  $u_*$ , 粗度長  $z_0$ , 補正関数値  $\psi_c$  を求める必要がある。海面に対する粗度長  $z_0$  は, 海面のいろいろな状態が考えられ, まだはっきりしていない。(しかし, なめらかな海面 (smooth sea) の場合, 通常 0.02 や 0.03 cm<sup>(94), (2)</sup> という値がよく用いられている。ここでは, 計算のために二つの粗度長さ 0.03 cm と 0.6 cm を用いる。

海面上の摩擦速度  $u_*$  については, Brtko & Kabel (1978)<sup>(95)</sup> が, 抗力係数 (drag coefficients) に関する三つの式から推定する方法を紹介している。

$$C_D(z) = [C_{DN}(z)^{-\frac{1}{2}} - k^{-1} \psi_m(z/L)]^{-2} \quad (2-26)$$

$$C_{DN}(z) = [65 + 0.07 u(z)] \times 10^{-5} \quad (2-27)$$

$$u_* = u(z) \cdot C_D(z)^{\frac{1}{2}} \quad (2-28)$$

ただし,  $C_{DN}$  は中立状態に対する抗力係数であり, (2-26) とともに Hicks

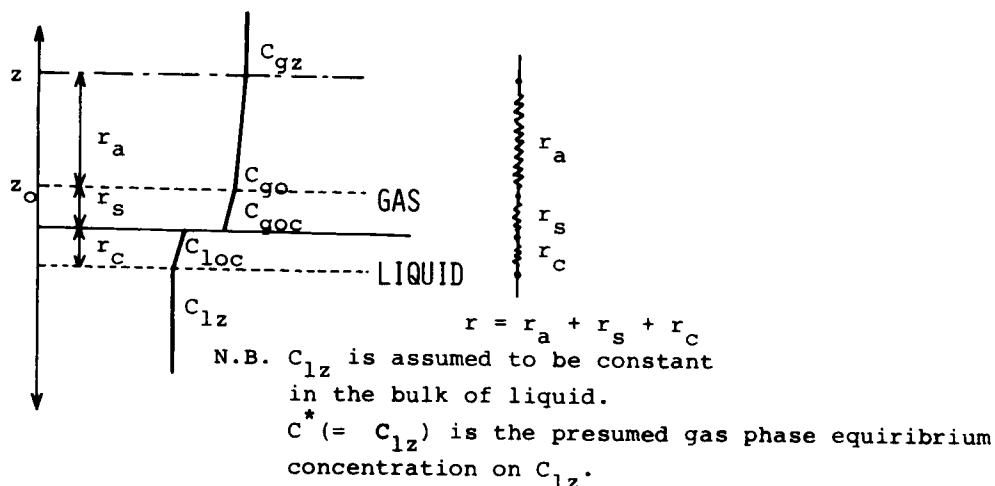


Fig.2-14a. Resistances to mass transfer between atmosphere and ocean.

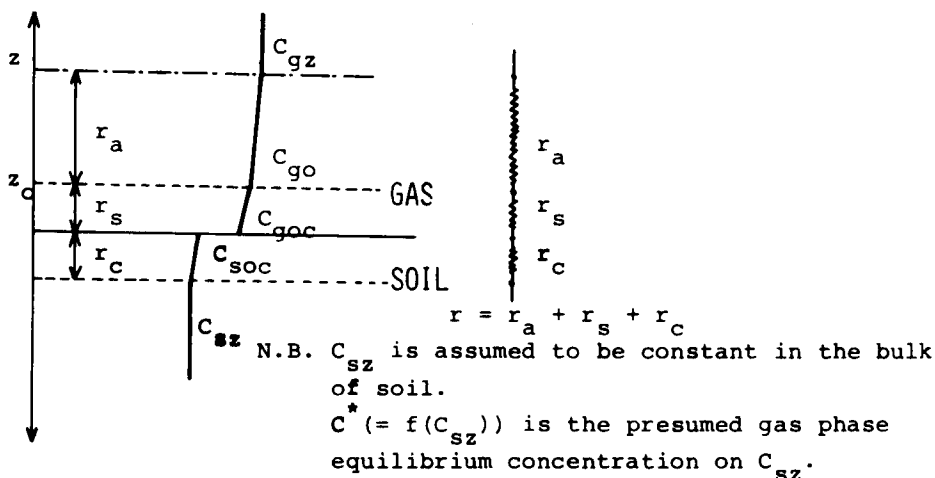


Fig.2-14b. Resistances to mass transfer between atmosphere and ground.

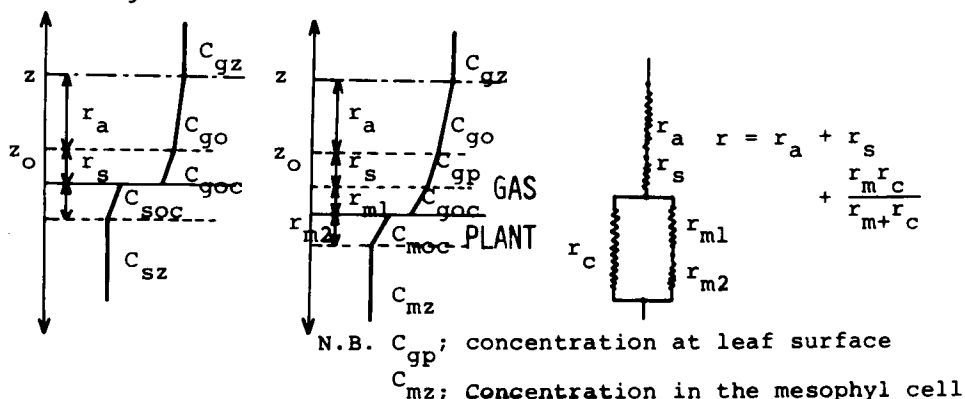


Fig.2-14c. Resistances to mass transfer between atmosphere and vegetated ground.

(1973)<sup>(96)</sup>により与えられた。補正関数 $\psi_H$ は運動量に関するもので、Table 2-10のWesleyらによる $Y_a$ の項にその関数形を示す。中立状態( $\psi_H = 0$ )では、 $U^*$ は簡単に次式で与えられる。

$$U^* = U(z) \{ (65 + 0.07 U(z)) \times 10^{-5} \}^{\frac{1}{2}} \quad \text{m/s} \quad (2-29)$$

補正関数 $\psi_c$ にはTable 2-10の $\psi_H$ 、および $\psi_w$ と同じ関数を選ぶ。また大気安定度の安定状態として $z/L \div 1$ 、中立状態には $z/L = 0$ 、不安定状態には $z/L \div -1$ を選ぶ。このとき $\psi_c$ の値はそれぞれ-5、0および1.82である。

上記の $U^*$ 、 $z_0$ 、 $\psi_c$ を用いて $z = 10\text{m}$ での風速 $U(10)$ の1 m/s, 5 m/s, 10 m/s に対して計算した $Y_a$ の値をTable 2-11に示す。Table 2-11より、Aerodynamic resistance  $Y_a$ は、ほぼ $0.5 \text{ sec cm}^{-1}$  から  $15 \text{ sec cm}^{-1}$  程度である。

## (ii) Surface resistance (Gas phase film resistance) $Y_s$

$Y_s$ は、前述およびTable 2-10より、(2-57)式および(2-57')式で与えられる。

$$Y_s = (k U^*)^{-1} \ln(z_0/z_{oc}) \quad (2-57)$$

$$Y_s = (k U^*)^{-1} 2(K/D_c)^{\frac{2}{3}} \quad (2-57')$$

ここで、 $K$ は空気中の熱拡散係数(thermal diffusivity)、 $D_c$ は空気中での物質Cの分子拡散係数(molecular diffusivity)を表わす。また、カルマン定数  $k = 0.4$ 、 $U^*$ は摩擦速度である。

(2-57)および(2-57')式より、 $Y_s$ は二つの方法で推定できる。まず、 $z_0$ と $z_{oc}$ を推定して計算する方法を用いる。 $z_0$ は通常  $0.03 \sim 0.6 \text{ m}$  と小さく、一方、 $z_{oc}$ は  $z_{oc} \simeq D_c (k U^*)$  (Hicks, 1975<sup>(97)</sup>) によって推定できる。 $U^*$ を  $2.6 \text{ cm/s}$ 、 $D_{CO}$ を  $15^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$ 、で  $0.18 \text{ cm}^2/\text{s}$  と



Table 2-11. Comparison of the magnitudes of resistances,  $r_a$ ,  $r_s$ , and  $r_c$ , to the mass transfer between atmosphere and ocean.

Wind velocity at 10 m; $u(10)$		1 m/s	5 m/s	10 m/s
Friction velocity $u_*^+$		2.6 cm/s	13 cm/s	26 cm/s
Aerodynamic resistance, $r_a$				
Stable ( $z/L=1$ )		$14.5 \text{ scm}^{-1}$	$2.9 \text{ scm}^{-1}$	$1.1 \text{ scm}^{-1}$
Unstable ( $z/L=-1$ )		$10.0 \text{ scm}^{-1}$	$2.0 \text{ scm}^{-1}$	$0.71 \text{ scm}^{-1}$
		( $z_0=0.03\text{cm}$ )	( $z_0=0.03\text{cm}$ )	( $z_0=0.6 \text{ cm}$ )
Surface resistance, $r_s$				
	CO CH <sub>4</sub>	$2.0 \text{ scm}^{-1++}$	$0.4 \text{ scm}^{-1++}$	$0.2 \text{ scm}^{-1++}$
	SO <sub>2</sub>	$2.5 \text{ scm}^{-1++}$	$0.5 \text{ scm}^{-1++}$	$0.3 \text{ scm}^{-1++}$
Liquid phase resistance, $r_c$				
	CO	$1.9 \times 10^5 \text{ scm}^{-1*}$	$7.9 \times 10^3 \text{ scm}^{-1*}$	$2.1 \times 10^3 \text{ scm}^{-1*}$
	CH <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^5 \text{ scm}^{-1*}$	$5.4 \times 10^3 \text{ scm}^{-1*}$	$1.4 \times 10^3 \text{ scm}^{-1*}$
	SO <sub>2</sub>	$40 \text{ scm}^{-1*}$	$1.7 \text{ scm}^{-1*}$	$0.44 \text{ scm}^{-1*}$

+  $u_*$  was calculated from eq.(2-29).

++ These were calculated from eq.(2-57).

Thermal diffusivity at 15°C and 1 atm.;  $K=0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$   
Diffusivities at 15°C and 1 atm.;

$D_{\text{CO}}=0.184 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{\text{CH}_4}=0.198 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{\text{SO}_2}=0.136 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

\* Temperature 15°C was used for calculation.

$z_0$  roughness length,  $L$  Monin-Obukhov length.

すると,  $z_{oc}$  はほぼ  $0.17 \text{ cm}$  となる。 $z_{oc}$  は  $z_0$  よりも小さいと考えられるので, いま, たとえば  $z_m (z_0/z_{oc})$  を 1 と仮定する。このとき  $\gamma_s \div 1.0 \text{ sec cm}^{-1}$  となる。

Kを推定して $Y_s$ を計算する方法によると次のようになる。まず, Thermal diffusivity  $K$ をEuckenの関係式<sup>(98)</sup>によるheat conductivityを用いて概算すると,  $15^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm.}$  では $0.2\text{ cm}^2/\text{S}$ となる。また, 空気中での拡散係数 $D_c$ をFullerらの経験式<sup>(99)</sup>を用いて推定すると,  $15^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm.}$  で $\text{CO}$ の場合 $0.184\text{ cm}^2/\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ の場合 $0.198\text{ cm}^2/\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ の場合 $0.136\text{ cm}^2/\text{S}$ となる。 $u^*$ を $2.6\text{ cm}/\text{S}$ とすれば,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ の場合ともに $Y_s \doteq 2.0\text{ sec cm}^{-1}$ となる。二つの方法による値は,  $Z_o/Z_{oc}$ の不確定性を考えればよく一致しているといえる。Table 2-11に, この第2の方法による $Y_s$ の推定値を示す。

### (iii) 液側の抵抗

液側の抵抗は, 次のように定式化できる。

$$F_c = k_{el} (C_{loc} - C_{lz}) \quad (2-30)$$

ただし,  $k_{el}$ は液側の物質移動の係数,  $C_{loc}$ は気液界面での液側平衡濃度,  $C_{lz}$ は十分に混合されている液本体の濃度である。ここでHenryの法則を適用する。 $H$ をHenryを定数とし,

$$\left. \begin{aligned} C_{goc} &= H C_{loc} \\ C^* &= H C_{lz} \end{aligned} \right\} \quad (2-31)$$

とする。 $C_{goc}$ は界面での気相平衡濃度である。(2-31)式を(2-30)式に代入すると,

$$F_c = \frac{k_{el}}{H} (C_{goc} - C^*) \quad (2-32)$$

となる。(2-32)式より,  $Y_c$ は次式で定義される。

$$Y_c = \frac{H}{k_{el}} \quad (2-33)$$

さて, (2-31)式において  $C_{goc}$  と  $C^*$  が  $Kmol/m^3$  で,  $C_{loc}$  と  $C_{ex}$  が  $Kmol/m^3 sol.$  であらわされているとする。このとき  $H$  は無次元である。ところで, 普通は気相の  $C_{goc}$ ,  $C^*$  には  $atm.$  の単位, 液相の  $C_{loc}$ ,  $C_{ex}$  には  $Kmol/m^3 sol.$  の単位が用いられる。このときの Henry の法則の定数を  $H'$  とすると,  $H'$  は  $atm./(Kmol/m^3 sol.)$  の単位をもつ。  $H$  と  $H'$  の関係は,

$$H = \frac{H'}{6 \times 10^{26} RT} \quad (2-34)$$

となる。ただし,  $R$  は気体定数で  $atm. m^3/(molecules \text{ } ^\circ K)$ ,  $T$  は絶対温度 ( $^\circ K$ ) である。水に対する  $H$  の値は, たとえば  $15^\circ C$  で次のようである。

無次元ヘンリー定数  $H$  ( $15^\circ C$ )

CO	37.3
CH <sub>4</sub>	25.7
SO <sub>2</sub>	$7.85 \times 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>	0.930

Henry の法則の係数は, 温度の関数である。  $H'$  に関して与えられたデータ<sup>(100)</sup> から, 温度  $T$  の二次式で近似し, さらに (2-34) 式から  $H$  に変換して (2-35) 式を得る。

$$H_{CO} = -111634.07/T + 651.08064 - 0.7852493 \times T \quad (-) \quad (2-35)$$

$$H_{CH_4} = -74201.435/T + 399.76462 - 0.404254 \times T \quad (-) \quad (2-36)$$

ただし,  $T$  は温度で, 絶対温度 ( $^\circ K$ ) を示す。

(2-33) 式を評価するために, さらに海での物質移動係数  $k_L$  を推定する必要がある。Brtko & Kabel (1976<sup>(91)</sup>, 1978<sup>(95)</sup>) は, large eddy model (Fortescue & Pearson, 1967<sup>(92)</sup>) あるいは Eddy cell model

(Lamont & Scott, 1970<sup>(43)</sup>) と風速を結びつけて、風速データから  $k_L$  を推定する方法を提案した。これらのモデルによる予測値は実測値に対してかなりよい近似を与えるものの、まだかなり差がある。従って、ここでは高度 10m での風速  $U(10)$  に対して整理された実測  $k_L$  値 (Brtko & Kabel, 1976<sup>(41)</sup>) に与えられているものを近似したものを用いる。

$$k_L = 2 \times 10^{-6} \times U(10)^{1.96} \quad (\text{m/sec}) \quad (2-37)$$

風速 1 m/s, 5 m/s, 10 m/s のときの  $k_L$  は  $2 \times 10^{-6}$  m/s,  $4.7 \times 10^{-5}$  m/s,  $1.8 \times 10^{-4}$  m/s となる。15°C における計算された  $Y_c$  を Table 2-11 に示す。

#### (iv) 海—大気間の質量フラックス

Table 2-11 より, CO や CH<sub>4</sub> のような溶解度の小さい気体では、液側の移動抵抗  $Y_c$  が他の抵抗  $Y_a$  や  $Y_s$  にくらべてはるかに大きく、これらの抵抗が直列接続であることを考慮すると (2-59) の第 1 式、および Fig. 2-14a 参照),  $Y_a$  や  $Y_s$  は無視できることがわかる。したがって (2-59) 式より,

$$F_c = \frac{1}{Y_c} (C^* - C_{gz}) = \frac{k_L}{H} (C^* - C_{gz}) \quad (\text{Kmol/m}^2\text{-sec}) \quad (2-38)$$

となる。ただし、(2-59) 式と異なって、フラックス  $F_c$  の方向は鉛直上向きを正にとっている。また、 $C^*$  は (2-31) 式で与えられているように、海の本体の濃度  $C_{Lz}$  に平衡な気相濃度を示す。

ここで、新しい記号を用いて (2-38) 式を (2-39) 式のように書き直す。

$$F_A = \frac{k_L}{H_A} (C_A^* - C \cdot \chi_A) \quad (\text{Kmol/m}^2\text{-sec}) \quad A = \text{CO or CH}_4 \quad (2-39)$$

ただし、 $F_A \equiv F_c$ ,  $C_A^* \equiv C^*$ ,  $H_A \equiv H$  であり、 $C$  は空気の密度 ( $\text{Kmol/m}^3$ ),  $\chi_A$  は CO, あるいは CH<sub>4</sub> のモル分率を示す。 $C_A^*$  には Peters & Chameides (1978)<sup>(47)</sup> によって示唆されているように,

$$C_{CO}^* = 3.0 \text{ ppm}$$

$$C_{CH_4}^* = 1.8 \text{ ppm}$$

を用いる。

(b) 地表面あるいは植物のある地面 — 大気間の物質移動

(i) 地面の場合

$\gamma_a$ ,  $\gamma_s$  はそれぞれ海の場合と同じで, aerodynamic 抵抗 ((2-25)式) および surface 抵抗 ((2-57)式あるいは(2-57')式) である。 $\gamma_c$  はこの場合, 土壌側の抵抗となる。これら三つの抵抗が直列につながれていると考えられる。Fig. 2-14b に様子を示す。

まず,  $\gamma_a$  の推定にあたって, 粗度長さ  $z_0$  を  $1 \text{ cm}$  とし, 摩擦速度  $u_*$  を次式から推定することにする。

$$u_* = \frac{k_s \cdot u(z)}{\ln(z/z_0)} \quad (2-40)$$

また,  $\gamma_s$  は前項で述べたように,  $z_{oc} \simeq D_c / (k_s u_*)$  の関係を用い, (2-57)式によって計算する。結果をTable 2-12に示す。

次に, 土壌側の抵抗  $\gamma_c$  に関して, 土壌による uptake exchange coefficient  $k_s$  を形式的に  $k_e$  の場合と同じく下記のように定式化する。

$$F_c = k_s (C_{goc} - C^*) \quad (2-41)$$

ここで, フラックス  $F_c$  は鉛直方向下向きを正にとっている。 $C^*$  は土壌中の濃度  $C_{sx}$  に平衡な大気中の濃度を示す。 $C_{sx}$  は一定で (時間的, 地域的に) 変化しないと仮定する。 $C^*$  は温度によって変ることが知られているが (Seiler, 1974<sup>(3)</sup>), 利用できる実験データは大変限られており, 一応一定と見なす。Peters & Chameides (1978) によってまとめられた数値から, 次のものを採用する。

$k_s$  ;  $7.1 \times 10^{-3} \sim 0.11 \text{ cm s}^{-1}$  (フィールド実験から)

$C^*$  ; CO に対して  $0.17 \text{ ppm}$

CH<sub>4</sub> に対して  $1.8 \text{ ppm}$

$\kappa=3$  で,  $\gamma_c$  は  $1/k_s$  で与えられるので,  $k_s$  が上記の値をとるとき,

$\gamma_c$  ;  $9 \text{ scm}^{-1} \sim 140 \text{ scm}^{-1}$

となる。

Table 2-12. Comparison of the magnitudes of resistances,  $r_a$ ,  $r_s$ , and  $r_c$ , to the mass transfer between atmosphere and ground.

Wind velocity at 10 m; $u(10)$		1 m/s	5 m/s
Friction velocity $u_*$		5.8 cm/s	29 cm/s
Aerodynamic resistance, $r_a$			
Stable ( $z/L=1$ )		$5.0 \text{ scm}^{-1}$	$1.0 \text{ scm}^{-1}$
Unstable ( $z/L=-1$ )		$2.1 \text{ scm}^{-1}$	$0.43 \text{ scm}^{-1}$
		( $z_0=1\text{cm}$ )	( $z_0=1\text{cm}$ )
Surface resistance, $r_s$	CO	$1.1 \text{ scm}^{-1}$	$0.36 \text{ scm}^{-1}$
	CH <sub>4</sub>	$1.06 \text{ scm}^{-1}$	$0.36 \text{ scm}^{-1}$
Soil phase resistance, $r_c$		$9 - 140 \text{ scm}^{-1+}$	

+ These values were calculated from  $k_s$  obtained by field experiments.

$z_0$  roughness length,  $L$  Monin-Obukhov length.

Table 2-12に、以上の  $r_a$ ,  $r_s$ ,  $r_c$  の推定値を示す。表より、 $r_c$  が  $r_a$ ,  $r_s$  にくらべて大きく、これらの抵抗が直列結合をなすので、 $r_a$ ,  $r_s$  を無視できることがわかる。

## (ii) 植物のある地面の場合

この場合は、土壌への移動と植物内への移動が並行して起こっていると考えられる。Fig. 2-14Cはその様子を示す。 $r_a$ ,  $r_s$  はこれまでと同じ意味に、 $r_c$  を土壌側の移動抵抗、 $r_m$  を植物側での移動抵抗とする。 $r_m$  と  $r_c$  は並列結合であるから、全抵抗を  $r$  とすれば、

$$r = r_a + r_s + \frac{r_m r_c}{r_m + r_c} \quad (2-42)$$

となる。 $r_m$  は、さらに、気体が葉の気孔を通過するときの stomatal 抵抗  $r_m$  と細胞液に溶け込むときの mesophylllic 抵抗  $r_{m_2}$  に分けられる (O'Dell ら, 1977<sup>(92)</sup>)。したがって、 $r_m = r_{m_1} + r_{m_2}$  となる。

次に、各移動抵抗の大きさを推定するわけであるが、 $r_a$ ,  $r_s$ ,  $r_c$  については、これまでとはほぼ同様の議論ができる。 $r_s$  の計算には (2-57) 式を使う。推定された  $r_a$ ,  $r_s$ ,  $r_c$  の値を Table 2-13 に示す。

さて、 $r_m$  は植物の種類、年令、状態 (利用できる水量、太陽光の強さ、気温、大気中の  $CO_2$  量、土壌の特性等によって異なるとされている) などに影響され<sup>(91)</sup>、厳密に定式化することは不可能である。したがって、ここでは Wesley ら (1977)<sup>(91)</sup> によって示唆された簡単な推定法を用いる。それは、次の二つの事から導かれる。

① Wesley & Hicks (1977)<sup>(91)</sup> は、典型的な農業地帯に見られる健康で、やや密に、かつ一様に植えられた植物地帯に対する  $r_m$  の値をまとめた。そして水蒸気に対する典型的な  $r_m$  として  $0.4 \text{ s cm}^{-1}$  を採用した。

② さらに、stomatal resistance  $r_{m_1}$  は、気体の分子拡散係数の逆数に比例することが知られている (Wesley & Hicks, 1977<sup>(91)</sup>)。

この二つの事実から、 $CO$  および  $CH_4$  に対する  $r_m$  は次式で計算できる。

$$Y_{m_1} = 0.4 \times D_{H_2O} / D_c \quad \text{添字 } C = CO, \text{あるいは } CH_4$$

ここで、 $D_{H_2O}$  は空気中での水蒸気の拡散係数で、 $298^\circ K$ ,  $1 \text{ atm.}$  で  $0.236 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  である。また、前述のように、同じ条件での  $D_{CO} = 0.184 \text{ cm}^2 / \text{s}$ ,  $D_{CH_4} = 0.198 \text{ cm}^2 / \text{s}$  である。

Mesophyllic resistance  $Y_{m_2}$  は、問題の気体が mesophyll 細胞の多水分スポンジ質に溶け込むときの抵抗と考えられる。O'Dell ら (1977)<sup>(92)</sup> は、 $Y_{m_2}$  推定のための定式化を提案しているが、ここでは海—大気間の物質移動の液側抵抗と同じに考えて、 $Y_{m_2}$  を次のように与える。

$$Y_{m_2} = H / k_e \quad (2-43)$$

ここで、 $H$  はヘンリー法則の無次元定数、 $k_e$  は液相物質移動係数である。いま、 $k_e$  の値を知ることができないので、直接  $Y_{m_2}$  を計算できないが、いくつかの仮定のもとに、おおよその大きさを推定できる。まず、O'Dell ら<sup>(92)</sup> は何種かの気体について  $Y_{m_2}$  を推定した。それは以下の様である。

HF,  $SO_2$ ,  $Cl_2$  および  $NH_3$  に対して  $0.5 \text{ cm}^{-1}$

$NO_2$  に対して  $5 \text{ cm}^{-1}$

$CO_2$  に対して  $25 \text{ cm}^{-1}$

$NO$  に対して  $94 \text{ cm}^{-1}$

$CO$  に対して ほとんど無限大

一方、(2-43) 式から  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NO$  について次の関係式が得られる。

$$Y_{m_2 CO} = H_{CO} / k_{e CO} \quad (I)$$

$$Y_{m_2 CH_4} = H_{CH_4} / k_{e CH_4} \quad (II)$$



Table 2-13. Comparison of the magnitudes of resistances,  $r_a$ ,  $r_s$ ,  $r_c$ ,  $r_{m_1}$ , and  $r_{m_2}$ , to the mass transfer between atmosphere and vegetated ground.

Wind velocity at 10 m; $u(10)$		1 m/s	5 m/s	10 m/s
Friction velocity $u_*$		9.5 cm/s	48 cm/s	95 cm/s
Aerodynamic resistance, $r_a$				
Stable ( $z/L=1$ )		2.4 $\text{scm}^{-1}$	0.48 $\text{scm}^{-1}$	0.24 $\text{scm}^{-1}$
Unstable ( $z/L=-1$ )		0.63 $\text{scm}^{-1}$	0.13 $\text{scm}^{-1}$	0.06 $\text{scm}^{-1}$
		( $z_0=15\text{cm}$ )	( $z_0=15\text{cm}$ )	( $z_0=15\text{cm}$ )
Surface resistance, $r_s$	CO	0.56 $\text{scm}^{-1}$	0.11 $\text{scm}^{-1}$	0.06 $\text{scm}^{-1}$
	CH <sub>4</sub>	0.53 $\text{scm}^{-1}$	0.105 $\text{scm}^{-1}$	0.05 $\text{scm}^{-1}$
	SO <sub>2</sub>	0.68 $\text{scm}^{-1}$		
Soil phase resistance, $r_c$			9 - 140 $\text{scm}^{-1}$	
Stomatal resistance, $r_{m_1}$	CO		0.51 $\text{scm}^{-1}$	
	CH <sub>4</sub>		0.48 $\text{scm}^{-1}$	
	SO <sub>2</sub>		0.70 $\text{scm}^{-1}$	
Mesophyllic resistance, $r_{m_2}$	CO		572 $\text{scm}^{-1+}$	
	CH <sub>4</sub>		394 $\text{scm}^{-1++}$	
	SO <sub>2</sub>		0 $\text{scm}^{-1}$	

+ This value was calculated by the use of the assumption of  $k_{1,\text{NO}}/k_{1,\text{CO}}=3$ .

++ This value was calculated by the use of the assumption of  $k_{1,\text{NO}}/k_{1,\text{CH}_4}=3$ .

$z_0$  roughness length, L Monin-Obukhov length.

$$\gamma_{m_2 NO} = H_{NO} / k_{eNO} \quad (\text{III})$$

(I)式の両辺を(II)式、および(III)式で除することにより、

$$\gamma_{m_2 CO} = \frac{H_{CO}}{H_{NO}} \frac{k_{eNO}}{k_{eCO}} \gamma_{m_2 NO} \quad (\text{IV})$$

$$\gamma_{m_2 CH_4} = \frac{H_{CH_4}}{H_{NO}} \frac{k_{eNO}}{k_{eCH_4}} \gamma_{m_2 NO} \quad (\text{V})$$

となる。ここで、(IV)式で  $H_{CO} = 37.3$ ,  $H_{NO} = 18.4$  ( $288^\circ K$ ), また,  $\gamma_{m_2 NO} = 94 \text{ s cm}^{-1}$  である。さて,  $k_{eNO} / k_{eCO}$  の比を直接知ることができないが,  $\gamma_{m_2 NO} = 94$  と  $\gamma_{m_2 CO} =$  ほとんど無限大, というのを比較すれば  $k_{eNO}$  が  $k_{eCO}$  よりもきわめて大きいことが予想できる。仮に

$k_{eNO} / k_{eCO} = 3$  としても,  $\gamma_{m_2 CO} \div 572 \text{ s cm}^{-1}$  となる。同様に

$H_{CH_4} = 25.7$  で  $k_{eCH_4} \simeq k_{eCO}$  とすれば  $\gamma_{m_2 CH_4} \div 394 \text{ s cm}^{-1}$  となる。

Table 2-13 に  $\gamma_a$ ,  $\gamma_s$ ,  $\gamma_c$  と同様に  $\gamma_{m_1}$ ,  $\gamma_{m_2}$  の値を示す。表より,  $\gamma_m = \gamma_{m_1} + \gamma_{m_2} > \gamma_c$ , さらに言えば  $\gamma_m \gg \gamma_c$  であることがわかる。よって (2-42) 式より全抵抗  $\gamma$  は,

$$\gamma \div \gamma_a + \gamma_s + \gamma_c$$

と近似できる。さらに  $\gamma_c \gg \gamma_a$ ,  $\gamma_s$  であるから  $\gamma = \gamma_c$  となる。すなわち, CO および  $CH_4$  の場合, 大気と植物におおわれた地面の間の物質移動に対する抵抗は, 土壌における抵抗が支配的であることがわかる。

### (iii) 大気 — 地面および植物におおわれた地面間の物質フラックス

(i), (ii) より, 大気 — 地面および植物におおわれた地面間の CO,  $CH_4$  移動で, 最も重要な抵抗は土壌側のものであることがわかった。したがって, このフラックスを次のように定式化する。

$$F_c = k_s (C^* - C_{goc}) \div k_s (C^* - C_{gz}) \quad (2-44)$$

ただし、フラックス  $F_c$  は鉛直方向上向きを正としている。また、抵抗  $\gamma_a$  および  $\gamma_s$  をほとんど 0 と見なし、たとえば 区く 10 m で濃度はほぼ一様で、 $C_{goc} \div C_{gz}$  としている。さらに、 $C^*$  は本項の (i) で述べたように、土壌本体での濃度  $C_{sz}$  の気相平衡値である。Fig. 2-14 b, C 参照。ここで新しい記号を導入し、(2-44) 式を (2-45) 式に変換する。

$$F_A = k_s (C_A^* - C \cdot \alpha_A) \quad (\text{Kmol/m}^2\text{-sec}),$$

添字 A = CO あるいは CH<sub>4</sub> (2-45)

ここで、 $F_A \equiv F_c$ ,  $C_A^* = C^*$ ,  $C_{gz} = C \cdot \alpha_A$ ,  $C$  は空気密度 (Kmol/m<sup>3</sup>),  $\alpha_A$  は A のモル分率を示す。また、 $k_s$  値はフィールド実験から  $7.1 \times 10^{-3} \sim 0.11 \text{ cm s}^{-1}$  とされているが<sup>(87)</sup>、中間の値として

$$k_s = 0.6 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1} (= 0.06 \text{ cm s}^{-1})$$

とある。

### 3-1-3 地表面での境界条件定式化

#### (a) 海

海洋上での境界条件はフラックスに (2-39) 式を用いれば、

$$-E C \nabla \alpha_A \cdot \mathcal{M}_{R_s} = \frac{k_e}{H_A} (C_A^* - C \alpha_A) \quad A = \text{CO あるいは CH}_4$$

(2-46)

となる。ここで、 $E$  は渦拡散係数のテンソルで、(2-47) 式で与えられる。また、 $\mathcal{M}_{R_s}$  は topography  $R_s(\varphi, \theta)$  に垂直な上向き単位ベクトルである。

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_p & & 0 \\ 0 & \varepsilon_g & \\ & & \varepsilon_o \end{pmatrix} \quad (2-47)$$

### (b) 地面および植物におおわれた地面

ここでの境界条件は，フラックスに (2-45) 式と人工および自然のソースを用いて，次式であらわせる。

$$-E \nabla x_A \cdot n_{R_s} = k_s (C_A^* - C x_A) + Q_A$$

$A = CO, \text{あるいは} CH_4 \quad (2-48)$

ただし， $Q_A$  は人工，および自然のソース項をあらわす。

## 3-2 圏界面

### 3-2-1 圏界面の典型的な形

対流圏の上方境界は圏界面 (tropopause) と呼ばれるが，これは対流圏と成層圏の間の mass exchange に対する障害として作用している。この現象は，気温プロファイルが対流圏では減少して行き，圏界面で温度最低となり，成層圏でまた高度とともに昇温して行くという形をとることから生じる。このような圏界面の高さは，子午線方向に独特の分布を持っている。すなわち，赤道を境にして南北ほぼ対称な形を持ち，南北両極で最も低く，赤道付近で最も高く，南北緯度  $20 \sim 30^\circ$  で急激に変化するものである。たとえば，Fig. 2-11 あるいは Fig. 2-13 に圏界面の例を示す。圏界面は季節によってその高度が若干変化することが知られているが，本研究では固定したものととして扱い，Fig. 2-11 の分布を持つものとする。

### 3-2-2 圏界面での境界条件定式化

#### (a) 対流圏と成層圏の mass exchange

対流圏と成層圏の間の物質交換の方法として，主として二つのプロセスが考えら

れている。一つは、緯度  $30^\circ\text{N}$  ,  $S$  付近の圏界面高度が急激に変化する, そのギャップを通じて物質の交換が行なわれるというものであり (Newell, 1963<sup>(104)</sup>, Danielson & Mohn, 1977<sup>(105)</sup>), もう一つは、高緯度地帯と低緯度地帯の温度の違いから生じる, 子午面内のいくつかのサーキュレーション (Hadley cell と呼ばれる) に伴って起こるとするものである (Newell ら, 1969<sup>(106)</sup>, Reiter, 1975<sup>(107)</sup>)。いずれのプロセスがより重要であるかは, まだ未知の状態である。

さて, このような圏界面における鉛直方向の風速について利用できるデータは大変少ない。Newell ら (1969)<sup>(106)</sup> は熱帯地方の Hadley cell の実測から, 赤道を中心として緯度南北  $20^\circ$  以内での圏界面付近の平均上昇速度として  $2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$  を, また中緯度に近い  $30^\circ$  付近での下降速度として  $2.9 \sim 5.8 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ <sup>(108)</sup> を推定した。このようにデータは少なく, かつ推定された値もきわめて小さい。本研究での一次元計算においては, 圏界面での風速を 0 とする。

## (b) 圏界面境界条件

前述のように, 圏界面での質量フラックスについての情報は乏しいので, 境界条件を次のように設定する。

(i) 成層圏から対流圏に流入する場合, すなわち  $\nabla \cdot \mathcal{M}_{RT} \leq 0$  のとき,

$$\begin{aligned} & (\nabla C x_A \cdot \mathcal{M}_{RT} - E C \nabla x_A \cdot \mathcal{M}_{RT})^{n+1} \\ &= (\nabla C x_{AST} \cdot \mathcal{M}_{RT} - E C \nabla x_A \cdot \mathcal{M}_{RT})^n \\ & \quad A = \text{CO}, \text{あるいは} \text{CH}_4 \quad (2-49) \end{aligned}$$

(ii) 対流圏から成層圏に流出する場合, すなわち  $\nabla \cdot \mathcal{M}_{RT} > 0$  のとき,

$$\begin{aligned} & (\nabla C x_A \cdot \mathcal{M}_{RT} - E C \nabla x_A \cdot \mathcal{M}_{RT})^{n+1} \\ &= (\nabla C x_A \cdot \mathcal{M}_{RT} - E C \nabla x_A \cdot \mathcal{M}_{RT})^n \\ & \quad A = \text{CO}, \text{あるいは} \text{CH}_4 \quad (2-50) \end{aligned}$$

ここで、上付き添字  $n, n+1$  は時間を示す。 $V$  は次式で与えられる。

$$V = u\hat{i} + v\hat{j} + \left(w - \frac{\partial \Delta R}{\partial t}\right)\hat{k}$$

$\Delta R$  は圈界面高度である。(2-49)式, (2-50)式の右辺は一つ前の時点  $n$  で評価するが,  $V$  だけは  $n+1$  時点での値を使うものとする。ただし, 圈界面で

$u=v=w=0$  とし,  $\Delta R$  が時間に対して変化しないとすれば  $V$  は 0 となり, (2-49)式と(2-50)式は同じ式を意味する。すなわち, 圈界面では拡散フラックスだけが存在することになる。また,  $\mathcal{M}_{R_T}$  は圈界面  $R_T$  に対する外向き単位法線ベクトルである。さらに,  $\alpha_{A\text{ ST}}$  は成層圏における種  $A$  のモル分率を示す。

これらの境界条件は, 現時点での(あるいは一つ前の時点での)フラックスの大きさ(移流項を除いて)が, 一つ先の時点(あるいは現時点)まで続くとするもので, 境界でのフラックスが確定できない場合には合理的方法であると考えられる。

#### 第4節 鉛直方向変数変換後の方程式

計算領域は, 地球表面と圈界面という二つの不規則な面に囲まれている。この不規則性を除いて, 二つの球面に変換するために, 次の変数変換  $(t, \theta, \varphi, r) \rightarrow (\tau, \theta, \phi, \rho)$  を導入する。

$$\tau = t, \theta = \theta, \phi = \varphi, \rho = \frac{r - R_s(\theta, \varphi)}{\Delta R(\theta, \varphi, t)} \quad (2-51)$$

ここで,  $\Delta R$  は圈界面高度で,  $\Delta R = R_T(\theta, \varphi, t) - R_s(\theta, \varphi)$  である。また  $R_T$  は地球の中心から圈界面までの距離,  $R_s$  は地球の中心から地球表面までの距離である。

##### 4-1 化学反応を伴う拡散方程式

Table 2-14a, b が, 基礎式(2-7)式に変数変換(2-51)式を適用した結果である。Table 2-14b には  $A = \frac{\partial R_s}{\partial \phi} + \rho \frac{\partial \Delta R}{\partial \phi}$ ,  $B = \frac{\partial R_s}{\partial \theta} + \rho \frac{\partial \Delta R}{\partial \theta}$ ,

$\frac{\partial A}{\partial \phi}$ ,  $\frac{\partial B}{\partial \theta}$  といった項が含まれている。これらの項は, topography  $R_s$  や tropopause height  $\Delta R$  の形が一樣ではなく, 不規則なことから生じる。同

Table 2-14a. Basic equations after variable change.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial x_A}{\partial \tau} + (\text{PSCC} + \text{PSDC1} + \text{PSDC2}) \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + (\text{TSCC} + \text{TSDC1} + \text{TSDC2} \\ & + \text{TSDC3}) \frac{\partial x_A}{\partial \theta} + (\text{RSCC} + \text{PRCC} + \text{TVCC} + \text{PRDC1} + \text{PRDC2} + \text{PRDC3} \\ & + \text{TRDC1} + \text{TRDC2} + \text{TRDC3} + \text{RSDC1} + \text{RSDC2} + \text{RSDC3} \\ & + \text{TVRC}) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + \text{PSDD} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \phi^2} + \text{PSDM} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \phi \partial \rho} + \text{TSDD} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \theta^2} + \text{TSDM} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \theta \partial \rho} \\ & + (\text{RSDD} + \text{PRDD} + \text{TRDD}) \frac{\partial^2 x_A}{\partial \rho^2} - \frac{1}{C} R_A = 0, \quad A = \text{CO}, \text{CH}_4 \quad (2-52) \end{aligned}$$

where  $-\frac{1}{C} \cdot R_{\text{CO}} = \text{REAC1} \cdot x_{\text{CO}} + \text{REAC2} \cdot x_{\text{CH}_4}$ ,

$$-\frac{1}{C} \cdot R_{\text{CH}_4} = \text{REAC3} \cdot x_{\text{CH}_4}.$$

N.B. Variable change,

$$\tau = t$$

$$\phi = \varphi$$

$$\theta = \vartheta$$

$$\rho = \frac{r - R_S(\varphi, \vartheta)}{R_T(\varphi, \vartheta, t) - R_S(\varphi, \vartheta)}.$$

様の変数変換を用いた Reynolds ら (1973)<sup>(8)</sup> は,  $R_s$  や  $\Delta R$  (彼らの場合は inversion layer の高さ) の非一様性から生じる項を, Table 2-14 の式の TVRC, PRCC, TRCC に相当する項を除いてほとんどすべて無視した。彼らの対象とした Los Angeles 地域では topography の変化は小さく, これらの項はそれほど大きな影響を持ち得ないとしている。

本研究で用いる式 (Table 2-14) について, いくつかのこれらの項を比較してみる。

Table 2-14b. Descriptions on various terms included in Table 2-14a.

---

(i) Introduced from  $\frac{\partial x_A}{\partial t}$ .

$$\text{TVRC} = - \frac{\rho}{\Delta R} \frac{\partial \Delta R}{\partial \tau}$$

(ii) From  $\frac{u}{r \cos \theta} \frac{\partial x_A}{\partial \varphi}$ .

$$\text{PSCC} = \frac{u}{R \cos \theta}, \quad \text{PRCC} = - \frac{u}{R \Delta R \cos \theta} \cdot A$$

(iii) From  $-\frac{1}{C R^2 \cos^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\epsilon_\varphi C \frac{\partial x_A}{\partial \varphi})$

$$\text{PSDC1} = - \frac{\epsilon_\theta}{C R^2 \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial C}{\partial \phi} - \frac{A}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho} \right)$$

$$\text{PSDC2} = - \frac{1}{R^2 \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \phi} - \frac{A}{\Delta R} \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \rho} \right)$$

$$\text{PRDC1} = \frac{A \epsilon_\theta}{C R^2 \Delta R \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial C}{\partial \phi} - \frac{A}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho} \right)$$

$$\text{PRDC2} = - \frac{\epsilon_\theta}{R^2 \Delta R \cos^2 \theta} \left( \frac{2A}{\Delta R} \frac{\partial \Delta R}{\partial \phi} - \frac{\partial A}{\partial \phi} \right)$$

$$\text{PRDC3} = \frac{A}{R^2 \Delta R \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \phi} - \frac{A}{\Delta R} \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \rho} \right)$$

$$\text{PSDD} = - \frac{\epsilon_\theta}{R^2 \cos^2 \theta}, \quad \text{PSDM} = \frac{2A \epsilon_\theta}{R^2 \Delta R \cos^2 \theta},$$

$$\text{PRDD} = - \frac{A^2 \epsilon_\theta}{R^2 \Delta R^2 \cos^2 \theta}$$

(iv) From  $\frac{v}{r} \frac{\partial x_A}{\partial \theta}$ .

$$\text{TSCC} = \frac{v}{R}, \quad \text{TRCC} = - \frac{v}{R \Delta R} \cdot B$$


---



Table 2-14b. (continued)

(v) From  $-\frac{1}{Cr^2 \cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\epsilon_\theta \cos \theta C \frac{\partial x_A}{\partial \theta})$

$$\text{TSDC1} = -\frac{\epsilon_\theta}{CR^2} \left( \frac{\partial C}{\partial \theta} - \frac{B}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho} \right)$$

$$\text{TSDC2} = -\frac{1}{R^2} \left( \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \theta} - \frac{B}{\Delta R} \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \rho} \right), \quad \text{TSDC3} = \frac{\epsilon_\theta \tan \theta}{R^2}$$

$$\text{TRDC1} = -\frac{B \epsilon_\theta}{CR^2 \Delta R} \left( -\frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{B}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho} \right),$$

$$\text{TRDC2} = -\frac{\epsilon_\theta}{R^2 \Delta R} (B \tan \theta + \frac{2B}{\Delta R} \frac{\partial \Delta R}{\partial \theta} - \frac{\partial B}{\partial \theta}),$$

$$\text{TRDC3} = \frac{B}{R^2 \Delta R} \left( \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \theta} - \frac{B}{\Delta R} \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial \rho} \right)$$

$$\text{TSDD} = -\frac{\epsilon_\theta}{R^2}, \quad \text{TSDM} = \frac{2B \epsilon_\theta}{R^2 \Delta R}, \quad \text{TRDD} = -\frac{B^2 \epsilon_\theta}{R^2 \Delta R^2}$$

(vi) From  $w \frac{\partial x_A}{\partial r}$

$$\text{RSCC} = \frac{w}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho}$$

(vii) From  $-\frac{1}{Cr^2} \frac{\partial}{\partial r} (\epsilon_r r^2 C \frac{\partial x_A}{\partial r})$

$$\text{RSDC1} = -\frac{\epsilon_\rho}{C \Delta R^2} \frac{\partial C}{\partial \rho}, \quad \text{RSDC2} = \frac{1}{\Delta R^2} \frac{\partial \epsilon_\rho}{\partial \rho}, \quad \text{RSDC3} = -\frac{2 \epsilon_\rho}{R \Delta R}$$

$$\text{RSDD} = -\frac{\epsilon_\rho}{\Delta R^2}$$

where  $R \equiv r = R_s + (R_T - R_s) \rho$ ,  $\Delta R = R_T - R_s$ ,

$$A = \frac{\partial R_s}{\partial \phi} + \rho \frac{\partial \Delta R}{\partial \phi}, \quad B = \frac{\partial R_s}{\partial \theta} + \rho \frac{\partial \Delta R}{\partial \theta}, \quad \epsilon_\phi = \epsilon_\varphi, \quad \epsilon_\theta = \epsilon_\sigma,$$

and  $\epsilon_\rho = \epsilon_r$ .

Table 2-14b. (continued)

---

(viii) From reaction term.

$$\text{REAC1} = \frac{1}{C} k_{28} [\text{OH}],$$

$$\text{REAC2} = - \frac{1}{C} k_{19} [\text{OH}] \frac{k_{23} + k_{25} [\text{OH}]}{k_{23} + k_{24} + k_{25} [\text{OH}]},$$

$$\text{REAC3} = \frac{1}{C} k_{19} [\text{OH}].$$


---

例1

$$\begin{cases} \text{PSDCI} = - \frac{\epsilon \phi}{c R^2 \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial c}{\partial \phi} - \frac{A}{\Delta R} \frac{\partial c}{\partial \rho} \right) \\ A = \frac{\partial R_s}{\partial \phi} + \rho \frac{\partial \Delta R}{\partial \phi} \end{cases}$$

PSDCIで, topographyやtropopause heightの非一様性から生じている項は  $\frac{A}{\Delta R} \frac{\partial c}{\partial \rho}$  で, これが空気密度の $\phi$ 方向勾配  $\frac{\partial c}{\partial \phi}$ にくらべてはるかに小さければ, この項は無視できることになる。

地球中心から地表までの距離  $R_s$ :  $6.371 \times 10^6 \sim 6.379 \times 10^6 \text{ m}$  (平均海面)

$$\left| \frac{\partial R_s}{\partial \phi} \right| \sim \left| \frac{\Delta R_s}{\Delta \phi} \right| : \frac{2000 \text{ m}}{8.73 \times 10^{-2} \text{ rad. } (\div 5^\circ)} \div 2.3 \times 10^4 \text{ m/rad.} \quad (\text{山岳地帯})$$

$$\frac{200 \text{ m}}{8.73 \times 10^{-2} \text{ rad.}} \div 2.3 \times 10^3 \text{ m/rad.} \quad (\text{平地})$$

空気密度  $c$ ; 鉛直方向への変化  $0.0042 \sim 0.042 \text{ kmol/m}^3$  (地表)

水平方向への変化  $0.039 \sim 0.042 \text{ kmol/m}^3$  (地表)

熱次元高度  $\rho$ :  $0 \sim 1$

$$\left| \frac{\partial c}{\partial \rho} \right| \sim \left| \frac{\Delta c}{\Delta \rho} \right| : \frac{0.008 \text{ kmol/m}^3}{0.2} = 0.04 \text{ kmol/m}^3$$

$$\left| \frac{\partial c}{\partial \phi} \right| \sim \left| \frac{\Delta c}{\Delta \phi} \right| : \frac{0.003 \text{ kmol/m}^3}{8.73 \times 10^{-2} \text{ rad.}} = 3.44 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{rad.}$$

圏界面高度  $\Delta R$ :  $8 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^4 \text{ m}$

$$\left| \frac{\partial \Delta R}{\partial \phi} \right| \sim \left| \frac{\Delta (\Delta R)}{\Delta \phi} \right| : \frac{2000 \text{ m}}{8.73 \times 10^{-2} \text{ rad.}} \div 2.3 \times 10^4 \text{ m/rad.} \quad (\text{山岳地帯})$$

$$8.73 \times 10^{-2} \text{ rad}, \stackrel{200 \text{ m}}{\div} 2.3 \times 10^3 \text{ m/rad.} \quad (\text{平地})$$

上記の値を用いると,

$$A: 2.3 \times 10^4 + 0.5 \times 2.3 \times 10^4 = 3.5 \times 10^4 \quad \text{m/rad.}$$

あるいは,

$$2.3 \times 10^3 + 0.5 \times 2.3 \times 10^3 = 3.5 \times 10^3 \quad \text{m/rad.}$$

$$\frac{A}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho} : \frac{3.5 \times 10^4}{1.2 \times 10^4} \times 0.04 = 0.12 \quad \text{Kmol/m}^3\text{-rad.} \quad (\text{山岳地帯})$$

あるいは,

$$\frac{3.5 \times 10^3}{1.2 \times 10^4} \times 0.04 = 0.012 \quad \text{Kmol/m}^3\text{-rad.} \quad (\text{平地})$$

となる。 $\frac{A}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho}$  と  $\frac{\partial C}{\partial \phi}$  とは同程度のオーダーであり,  $A \neq 0$  である海洋地域以外では  $\frac{A}{\Delta R} \frac{\partial C}{\partial \rho}$  項を無視できない。同様の議論が PSDC2, PRDC1, PRDC3, TSDC1, TSDC2, TRDC1 および TRDC3 についてもできる。

$$\text{例2} \quad \text{PSDD} = -\frac{\epsilon \phi}{R^2 \cos^2 \theta} \quad \text{と} \quad \text{PSDM} = \frac{2A \epsilon \phi}{R^2 \Delta R \cos^2 \theta} \quad \text{の比較}$$

これら二つの項は, PSDD が  $\frac{\partial^2 \alpha_A}{\partial \phi^2}$  の係数で, PSDM が  $\frac{\partial^2 \alpha_A}{\partial \phi^2 \partial \rho}$  の係数である。PSDD と PSDM 二項の違いは  $\frac{2A}{\Delta R}$  というファクターだけで, この値は例1から次のように計算できる。

$$\frac{2A}{\Delta R} = \frac{2 \times 3.5 \times 10^4}{1.2 \times 10^4} = 5.8 \quad (\text{山岳地帯})$$

$$\text{or} \quad \frac{2 \times 3.5 \times 10^3}{1.2 \times 10^4} = 0.58 \quad (\text{平地})$$

すなわち, PSDD と PSDM はほぼ同じオーダーである。さらに,  $\frac{\partial^2 \alpha_A}{\partial \phi^2}$  と

$\frac{\partial^2 Z_A}{\partial \phi \partial \rho}$  も同程度のオーダーと期待できる。したがって、PSDM  $\frac{\partial^2 Z_A}{\partial \phi \partial \rho}$  項は PSDD  $\frac{\partial^2 Z_A}{\partial \phi^2}$  にくらべて無視することはできない。この議論は TSDD と TSDM についても適用できる。

#### 4-2 境界条件

境界条件 (2-46), (2-48), (2-49), (2-50) に変数変換 (2-51) を適用した結果を Table 2-15 に示す。Table 2-15 中の式 (2-53) ~ (2-56) に  $\frac{\partial Z_A}{\partial \phi}$ ,  $\frac{\partial Z_A}{\partial \theta}$  といった項が導入されているが、これらは topography や tropopause height が一様でないことからきている。

Table 2-15. Boundary conditions after variable change.

At sea surface,  $\rho = 0$  :

$$-\frac{1}{\Delta R}(Y_1 A + Y_2 B + Y_3) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + Y_1 \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + Y_2 \frac{\partial x_A}{\partial \theta} = \frac{k_1}{H_A} (C_{A,SE}^* - C \cdot x_A),$$

suffix A = CO or CH<sub>4</sub> (2-53)

At ground surface,  $\rho = 0$  :

$$-\frac{1}{\Delta R}(Y_1 A + Y_2 B + Y_3) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + Y_1 \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + Y_2 \frac{\partial x_A}{\partial \theta} = k_s (C_{A,GR}^* - C \cdot x_A) + Q_A,$$

suffix A = CO or CH<sub>4</sub> (2-54)

N.B. In eqs. (2-53) and (2-54),

$$Y_1 = \frac{C \mathcal{E}_\phi}{|V_{RS}| R_S^2 \cos^2 \theta} \frac{\partial R_S}{\partial \phi}, Y_2 = \frac{C \mathcal{E}_\theta}{|V_{RS}| R_S^2} \frac{\partial R_S}{\partial \theta}, Y_3 = \frac{C \mathcal{E}_\rho}{|V_{RS}|},$$

$$|V_{RS}| = \left\{ \frac{1}{R_S^2 \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial R_S}{\partial \phi} \right)^2 + \frac{1}{R_S^2} \left( \frac{\partial R_S}{\partial \theta} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2}, A = \frac{\partial R_S}{\partial \phi}, \text{ and } B = \frac{\partial R_S}{\partial \theta}.$$

At tropopause,  $\rho = 1$ , in case of out flow :

$$VCx_A \cdot n_{R_T} - \frac{1}{\Delta R}(Y_1 A + Y_2 B + Y_3) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + Y_1 \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + Y_2 \frac{\partial x_A}{\partial \theta}$$

$$= \left\{ VCx_A \cdot n_{R_T} - \frac{1}{\Delta R}(Y_1 A + Y_2 B + Y_3) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + Y_1 \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + Y_2 \frac{\partial x_A}{\partial \theta} \right\} \text{at previous time step except } V$$

suffix A = CO or CH<sub>4</sub> (2-55)

At tropopause,  $\rho = 1$ , in case of in flow :

$$VCx_A \cdot n_{R_T} - \frac{1}{\Delta R}(Y_1 A + Y_2 B + Y_3) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + Y_1 \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + Y_2 \frac{\partial x_A}{\partial \theta}$$

$$= \left\{ VCx_{A,ST} \cdot n_{R_T} - \frac{1}{\Delta R}(Y_1 A + Y_2 B + Y_3) \frac{\partial x_A}{\partial \rho} + Y_1 \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + Y_2 \frac{\partial x_A}{\partial \theta} \right\} \text{at previous time step except } V$$

suffix A = CO or CH<sub>4</sub> (2-56)

N.B. In eqs. (2-55) and (2-56),

$$V = u \mathbf{i} + v \mathbf{j} + (w - \frac{\partial R_T}{\partial t}) \mathbf{k}, m_{R_T} = \frac{V R_T}{|V R_T|} = - \frac{1}{|V R_T| R_T \cos \theta} \frac{\partial R_T}{\partial \phi} \mathbf{i}$$

$$- \frac{1}{|V R_T| R_T} \frac{\partial R_T}{\partial \theta} \mathbf{j} + \frac{1}{|V R_T|} \mathbf{k}, |V R_T| = \left\{ \frac{1}{R_T^2 \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial R_T}{\partial \phi} \right)^2 + \frac{1}{R_T^2} \left( \frac{\partial R_T}{\partial \theta} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2}, Y_1 = \frac{C \mathcal{E}_\phi}{|V R_T| R_T^2 \cos^2 \theta} \frac{\partial R_T}{\partial \phi}, Y_2 = \frac{C \mathcal{E}_\theta}{|V R_T| R_T^2} \frac{\partial R_T}{\partial \theta},$$

$$Y_3 = \frac{C \mathcal{E}_\rho}{|V R_T|}, A = \frac{\partial R_T}{\partial \phi} + \frac{\partial \Delta R}{\partial \phi}, B = \frac{\partial R_T}{\partial \theta} + \frac{\partial \Delta R}{\partial \theta}.$$

## 第2章 参考文献

- (1) Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot (1961): Transport Phenomena, John Wiley and Sons.
- (2) Seinfeld, J. H. (1975): Air Pollution, McGraw - Hill.
- (3) Donaldson, C. duP. and G. R. Hilst (1972): Effect of in homogeneous mixing on atmospheric photochemical reactions. Environ. Sci. Technol. 6, 812 - 816.
- (4) Lewellen, W. S. and M. E. Teske (1976): Second - order closure modeling of diffusion in the atmospheric boundary layer. Boundary - Layer Meteorology, 10, 69 - 90.
- (5) Donaldson, C. duP. (1973): Construction of a dynamic model of the production of atmospheric turbulence and the dispersal of atmospheric pollutants. Workshop on Micrometeorology, American Meteorological Society, Boston, 313 - 92.
- (6) Lamb, R. G. (1973): Note on Application of K-Theory to Turbulent Diffusion Problems Involving Chemical Reaction, Atmos. Environ, 7, 235.
- (7) Bauer, Ernest (1974): Dispersion of Tracers in the Atmosphere and Ocean: Survey and Comparison of Experimental Data, J. Geophys. Res., 79, 789 - 795.
- (8) Chang, J. S. (1974): Simulations, perturbations and interpretations. Presented at 3rd Conf. on CIAP, U.S. Department of Transportation, Transportation Systems Center, Cambridge, Mass., Rept. DOT-TSC - OST-74-15, 330 - 41.

- (9) Crutzen, P. J. and I. S. A. Isaksen (1975) : The Impact of the chlorocarbon Industry on the Ozone Layer (Pre print), Univ. of Stockholm, Stockholm, Sweden.
- (10) Wofsy, S. C. (1976) : Interactions of CH<sub>4</sub> and CO in the Earth's Atmosphere in Annual Review of Earth and Planetary Sciences, vol. 4, Editors F. A. Donath, E. G. Stehli, G. W. Wetherill, 441-449.
- (11) Luther, F. M. et al. (1976) : Lawrence Livermore Laboratory First Annual Report to the High Altitude Pollution Program. FAA-EQ-77-6. Dept of Transport. Environ. Quality.
- (12) Stewart, Richard W. and Martin I. Hoffert (1975) : A Chemical Model of the Troposphere and Stratosphere. J. Atmos. Sci., vol. 32, 195-210.
- (13) Monin, A. S. and A. M. Obukhov (1954) : Basic laws of turbulent mixing in the ground layer of the atmosphere. Trudy Geofiz. Inst., Akad. Nauk., SSSR, 24, 151-63.
- (14) Yordanov, D. (1968) : On some asymptotic formulae describing diffusion in the surface layer of the atmosphere. Atmos. Environ., 2, 167.
- (15) Blackadar, A. K. (1962) : The vertical distribution of wind and turbulent exchange in a neutral atmosphere. J. Geophys. Res., 67, 3095-4102.
- (16) Welch, R. M., J. Paegle and W. G. Zdunkowski (1978) : Two-dimensional numerical simulation of the effects of air pollution upon the urban-rural complex. Tellus, 30, 136-50.



- (17) Eschenroeder, A. Q. and Martinez, J. R. (1969): Mathematical Modeling of photochemical smog, General Research Corp., Santa Barbara Calif. IMR 1210.
- (18) Reynolds, S. D., P. M. Roth and J. H. Seinfeld (1973): Mathematical Modeling of Photochemical Air Pollution - I, Formulation of the Model, Atmos. Environ., Vol. 7, 1033 - 1061.
- (19) Washington, W. M. and Williamson, D. L. (1977): A Description of the NCAR Global Circulation Models in Method in Computational Physics. Vol. 17, General Circulation Models of the Atmosphere, Ser. Editors B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg, Volume Editor J. Chang, pp 111-172, Academic Press.
- (20) Carmichael, G. R. (1978): The regional transport of  $SO_2$  and sulfate in the eastern United States. Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Kentucky.
- (21) Myrup, L. O. and A. J. Ranzieri (1976): A consistent scheme for estimating diffusivities to be used in air quality models. PB - 272 484.
- (22) Richardson, L. T. (1926): Atmospheric diffusion shown in a distance - neighbour graph. Proc. Roy. Soc., Ser. A 110, 709 - 737, (1926)
- (23) Kao, S. K. (1974): Basic characteristic of global scale diffusion in the troposphere. Advan. Geophys. 18B, 15-32, Academic Press.
- (24) Chameides, W. L., S. C. Liu and R. J. Cicerone (1977): Possible variations in atmospheric methane. J. Geophys. Res. 82, 1975 - 8.

- (25) Migeotte, M. V. (1948): Spectroscopic Evidence of Methane in the Earth's Atmosphere. Phys. Rev., 73, 519.
- (26) Migeotte, M. V. (1949): The fundamental bond of carbon monoxide at  $4.7\mu$  in the solar spectrum. Phys. Rev., 75, 1108 - 9.
- (27) Bates, D. R. and A. E. Witherspoon (1952): The photochemistry of some minor constituents of the Earth's atmosphere ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Mon. Not. R. Astron. Soc., 112, 101-24.
- (28) Weinstock, B (1969): The residence time of carbon monoxide in the atmosphere. Science, 166, 224 - 5.
- (29) Seiler, W. and C. E. Junge (1970): Carbon monoxide in the Atmosphere. J. Geophys. Res., 75, 2217 - 26.
- (30) Robinson, E. and R. C. Robbins (1969): Atmospheric CO concentrations on the Greenland ice cap. J. Geophys. Res. 74, 1968 - 73.
- (31) Levy, H. Jr. (1971): Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentration predicted. Science, 173, 141 - 143.
- (32) McConnell, J. C., M. B. McElroy and S. C. Wofsy (1971): Natural source of atmospheric CO, Nature, 233, 187 - 188.
- (33) Levy, H. Jr. (1972): Photochemistry of the lower troposphere, Planet. Space Sci., 20, 919 - 31.
- (34) Levy, H. Jr. (1973): Tropospheric budgets for methane, carbon monoxide and related species. J. Geophys. Res., 78, 5325 - 32.
- (35) Stevens, C. M., L. Krout, D. Walling, A. Venters, A. Engelkemeir and L. E. Ross (1972): The isotopic composition of atmospheric CO. Earth Planet. Sci. Lett., 16, 147 - 65.

- (36) Kummler, R. H. and T. Bauer (1973) : Atmospheric carbon-hydrogen chemistry, J. Geophys. Res., 78, 5306 - 16.
- (37) Wofsy, S. C., McConnell, J. C. and M. B. McElroy (1972) : Atmospheric  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$ , J. Geophys. Res., 77, 4477 - 93.
- (38) Seiler, W. (1974) : The cycle of atmospheric  $\text{CO}$ , Tellus, xxvi, 116 - 135.
- (39) Warneck, P. (1974) : On the role of  $\text{OH}$  and  $\text{HO}_2$  radicals in the troposphere, Tellus, 26, 39 - 46.
- (40) Weinstock, B. and H. Niki (1972) : Carbon-monoxide balance in nature. Science, 176, 290 - 2.
- (41) Wang, C. C., L. I. Davis, Jr., C. H. Wu, S. Japar, H. Niki and B. Weinstock (1975) : Hydroxyl Radical Concentrations Measured in Ambient Air, Science, 189, 797 - 800.
- (42) Davis, D. D., W. Heaps and T. McGee (1976) : Direct measurements of natural tropospheric levels of  $\text{OH}$  via an aircraft borne tunable dye laser, Geophys. Res. Lett., 3, 331 - 333.
- (43) Perner, D., D. H. Ehhalt, H. W. Pätz, U. Platt, E. P. Roth and A. Volz (1976) :  $\text{OH}$  radicals in the lower troposphere, Geophys. Res. Lett., 3, 466 - 8.
- (44) Griffing, G. W. (1977) : Ozone and oxides of nitrogen production during thunderstorms, J. Geophys. Res., 82, 943 - 50.
- (45) Chameides, W. L., D. H. Stedman, R. R. Dickerson, D. W. Rusch and R. J. Cicerone (1977) :  $\text{NO}_x$  production in lightning, J. Atmos. Sci., 34, 143.
- (46) Noxon, J. F. (1978) : Tropospheric  $\text{NO}_2$ , J. Geophys. Res., 83, 3051 - 7.

- (47) Fishman, J. and P. J. Crutzen (1978a): Observational arguments favoring an important in-situ photochemical contribution to the ozone budget of the troposphere, private communication (submitted to nature)
- (48) Cox, R.A., R.G. Derwent and A. J. L. Hutton (1977): Significance of peroxyntic acid in atmospheric chemistry of nitrogen oxides, Nature, 270, No. 24 November, 328-329.
- (49) Hampson, R.F. Jr. (editor) (1973): Survey of Photochemical and Rate Data for Twenty-Eight Reactions of Interest in Atmospheric Chemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data 2, No. 2, 267-312.
- (50) Demerjian, K. L., Kerr, J. A. and Calvert, J. G. (1974): The Mechanism of Photochemical Smog Formation, Adv. Environ. Sci. Technol., vol. 4, 1-262.
- (51) Hampson, R. F. Jr. and Garvin, D. (1978): Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry-1977, NBS Special Publication 513, National Bureau of Standards, U. S. Dept. of Commerce.
- (52) Graham, R. A. and Johnston, H. S. (1978): The Photochemistry of  $\text{NO}_3$  and the Kinetics of the  $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{O}_3$  System, J. Phys. Chem., vol. 82, 254-268.
- (53) Hochanadel, C. J., Ghormley, J. A., Boyle, J. W. and Ogren, P. J. (1977): Absorption Spectrum and Rates of Formation and Decay of the  $\text{CH}_3\text{O}_2$  Radical, J. Phys. Chem., vol. 81, 3-7.
- (54) Parkes, D. A. (1977): Oxidation of Methyl Radicals at Room Temperature, Int. J. Chem. Kinet., vol. 9, 451-69.

- (55) Chan, W. H., W. M. Uselman, J. G. Calvert and J. H. Shaw (1977): The Pressure Dependence of the Rate Constant for the Reaction:  $\text{HO} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ , Chem. Phys. Lett., Vol. 45, 240 (1977).
- (56) Zahniser, M. S. and C. J. Howard (1978): Upper Atmosphere Programs Bulletin, No. 78-3, June 1978.
- (57) Peterson, J. T. (1976): Calculated Actinic Fluxes [290-700 nm] for Air Pollution Photochemistry Applications. Ames Environmental Sciences Research Laboratory, office of Research and Development, U.S. EPA Rept. NO. EPA-600/4-76-025 (June 1976).
- (58) Peterson, J. T. (1977): Dependence of the  $\text{NO}_2$  Photodissociation Rate Constant on Altitude. Atmos. Environ., 11, 489-495.
- (59) Peters, L. K. (1978): Private communication.
- (60) Lin, C. L. and W. B. DeMore (1973/74):  $\text{O}(^1\text{D})$  production in Ozone photolysis near 3100 Å, J. Photochem., 2, 161-164.
- (61) Inn, E. C. Y. and Y. Tanaka (1953): J. Opt. Soc. Am., 43, 870.
- (62) Calvert, J. G., J. A. Kerr, K. L. Demerjian and R. D. McQuigg (1972): Photolysis of Formaldehyde as a hydrogen atom source in the lower atmosphere, Science, 175, 751-2.
- (63) Noxon, J. F. (1975):  $\text{NO}_2$  in the stratosphere and troposphere by ground based absorption spectroscopy, Science, 189, 547.
- (64) Stedman, D., J. Ritter and T. Kelly (1978): Budget of tropospheric nitrogen oxides, private communication.

- (65) Crutzen, P. J., I. S. A. Isaksen and J. R. McAfee (1978): The impact of the chlorocarbon industry on the ozone layer, J. Geophys. Res., 83, 345.
- (66) Lodge, J. P., P. A. Machada, J. B. Pate, D. C. Sheesley and A. F. Wartburg (1974): Atmospheric trace chemistry in the American humid tropics, Tellus, 26, 250.
- (67) Drummond, J. (1977): Atmospheric measurement of nitric oxide using chemiluminescence. Ph.D. thesis, Univ. of Wyo., Laramie.
- (68) Moore, H. (1974): Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds, Tellus, 26, 169.
- (69) Briehl, D. C., E. Hilsenrath, B. A. Ridley and H. I. Schiff (1974): In situ measurements of nitric oxide, water vapor and ozone from an aircraft. Proceedings of the second international conference on the environmental impact of aerospace operations in the high atmosphere, American Meteorological Society, Boston, Mass.
- (70) Fishman, J., P. J. Crutzen (1978b): The Distribution of the Hydroxyl Radical in the Troposphere, Atmospheric Science Paper NO. 284, Dept. of Atmospheric Sci., Colorado State Univ., Fort Collins, Co.
- (71) 正野重方 (1960): 气象力学, 岩波書店.
- (72) Jung, C. E. (1962): Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere, Tellus, 14, 364 - 77.

- (73) Fabian, P. and P. G. Pruchniewicz (1977): Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations, J. Geophys. Res., 82, 2063 - 73.
- (74) Chameides, W. and J. C. G. Walker (1976): A time dependent photochemical model for ozone near the ground, J. Geophys. Res., 81, 413 - 20.
- (75) Dütsch, H. U. (1971): Adv. Geophys., Vol. 15, 219 - 322.
- (76) Chatfield, R. B. and H. Harrison (1977): Tropospheric ozone II: Variations along a meridional bond, J. Geophys. Res., 82, 5969 - 78.
- (77) Pittcock, A. B. (1974): Ozone climatology, trends and the monitoring problem. Conf. on structure, composition and seasonal circulation of the upper and lower atmosphere and possible anthropogenic perturbations, Melbourne, Australia, 455 - 66.
- (78) 京都市衛生局公害対策室 (1975): 大気汚染常時監視測定結果 - 昭和50年度 -
- (79) Robinson, E. & R. C. Robbins (1969): Sources, abundance and fate of gaseous atmospheric pollutants supplement. SRI - Project - PR 6755.
- (80) Swinnerton, J. W., R. A. Lamontagne and V. J. Linnenbom (1974): Carbon monoxide in the ocean environment, Tellus, 26, 136 - 42.
- (81) Ehhalt, D. H. (1974): The atmospheric cycle of methane, Tellus, 26, 58.
- (82) Vershueren, K. (1977): Handbook of environmental data on organic chemicals, 429, Van Nostrand Reinhold.
- (83) Ehhalt, D. H. and L. E. Heidt (1973): Vertical Profiles of CH<sub>4</sub> in the Troposphere and Stratosphere, J. Geophys. Res., 78, 5265.

- (84) Wilkiss, P. E., R. A. Lamontagne, R. E. Larson, J. W. Swinnerton, C. R. Dickson and T. Thompson (1973): Atmospheric Trace Gases in the Southern Hemisphere, Nature, Physical Science, 245, 45.
- (85) Ehhalt, D. H. (1978): The CH<sub>4</sub> concentration over the ocean and its possible variation with latitude, Tellus, 30, 169-176.
- (86) Jaffe, L. S. (1973): Carbon monoxide in the biosphere: sources, distribution and concentrations, J. Geophys. Res., 78, 5293-5305.
- (87) Peters, L. K. and Chameides, W. L. (1978): The Chemistry and Transport of Methane and Carbon Monoxide in the Troposphere, Adv. Env. Sci. Engng. In press.
- (88) Peters, L. K. and D. Dehaven (1978): Private communication.
- (89) 前田裕行 (1977): 相模湾・伊豆諸島海域上での O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, HC に関する調査 (第2次) — 2. C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>炭化水素のバックグラウンド濃度 —, 第18回大気汚染全国協議会大会予稿集, 福岡.
- (90) Baker - Blocker, A., T. M. Donahue and K. H. Mancy (1977): Methane flux from wetlands areas, Tellus, 29, 245-250.
- (91) Wesely, M. L. and Hicks, B. B. (1977): Some factors that affect the disposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation, J. Air Poll. Control Assoc., 27, 1110-1116.
- (92) O'Dell, R. A., M. Taheri and R. L. Kabel (1977): A model for uptake of pollutants by vegetation, J. Air Poll. Control Assoc., 27, 1104-1109.
- (93) Panofshy, H. A. (1963): Determination of stress from wind and temperature measurements, Quart. J. Royal Meteorol. Soc., 89, 85.



- (94) Shepherd, J. G. (1974): Measurements of the Direct Deposition of Sulphur Dioxide onto Grass and Water by the Profile Method, Atmos. Environ., 8, 69-74 (1974).
- (95) Brtko, W. J. and R. L. Kabel (1978): Transfer of Gases at Natural Air - Water Interfaces, J. Phys. Oceanography, 8, 543-556.
- (96) Hicks, B. B. (1973): The dependence of bulk transfer coefficients upon prevailing meteorological conditions. Radiological and Environmental Research Division Annual Report, ANL-8060 Part IV, Argonne National Laboratory, 98.
- (97) Hicks, B. B. (1975): A procedure for the formulation of bulk transfer coefficients over water, Boundary - Layer Meteorology, 8, 551-24.
- (98) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood (1977): The properties of gases and liquids, 3rd ed., 473, McGraw - Hill.
- (99) Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood (1977): Ibid, 554, McGraw - Hill.
- (100) International critical tables Vol. 3.
- (101) Brtko, W. J. and R. L. Kabel (1976): Pollutant Transfer into water bodies, Water, Air and Soil Pollution, 6, 71-95.
- (102) Fortescue, G. E. and J. R. A. Pearson (1967): On gas absorption into a turbulent liquid, Chem. Eng. Sci., 22, 1163-75.
- (103) Lamont, J. C. and D. S. Scott (1970): An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid, A. I. Ch. E. J., 16, 513-9.

- (104) Newell, R. E. (1963): Transfer through the tropopause and within Quart. J. Royal Met. Soc., 89, 167-204 (1963).
- (105) Danielson, E. F. and V. A. Mohnen (1977): Ozone measurements and meteorological analysis of troposphere folding. J. Geophys. Res., 82, 5867 - 5877.
- (106) Newell, R. E., D. G. Vincent and J. W. Kidson (1969): Interhemispheric mass exchange from meteorological and trace substance observations, Tellus, 21, 641 - 647.
- (107) Reiter, E. R. (1975): Stratospheric - tropospheric exchange processes, Rev. Geophys. Space phys., 13, 459 - 74.
- (108) Newell, R. E. (1977): One - Dimensional Models: A critical Comment and Their Application to Carbon Monoxide, J. Geophys. Res., 82, 1449 - 50.

### 第3章 数値計算法

#### 第1節 概説

空間多次元の非定常偏微分方程式(PDE, Partial Differential Equation)を、数値的に解く場合に重要な制限となるものは、多くの線形ないし非線形の代数方程式系を同時に解かねばならないことである。たとえば、本研究においては、空間3次元で格子点の数は  $72 \times 37 \times 9 = 23976$  である。そして、二つの種についてのPDEを連立させて解かねばならないので、ほぼ48000元の連立代数方程式を解くことになる。

有限差分法(FDM, Finite Difference Method)あるいは有限要素法(FEM, Finite Element Method)において陽的(explicit)なスキームを用いれば、代数方程式系を一度に解く必要はなくなるが、通常このタイプのスキームは解の安定性に問題があり、安定解を得るためには陰的(implicit)なスキームに比べ、より細かいタイムステップを必要とする。最近、放物型偏微分方程式(Parabolic PDE)のFEMによる数値解において、いくつかの変形陽的スキームが用いられている。<sup>(1),(2)</sup> これは、スキーム中の現時点での評価項(したがって既知)に適当なパラメータを導入し、さらに、時により人工粘性項を付加することによって誤差の増幅係数(Neumannによる誤差のフーリエ級数展開を用いた誤差評価法<sup>(3)</sup>から導かれる)の絶対値を1以下にできる(安定性を保証するために必要)ステップ幅 $\Delta t$ をできるだけ大きくする方法と概念的に考えられる。あるいは、与えられた $\Delta x$ ,  $\Delta t$ に対して安定性を保証し、位相のズレ(解析解の求まる簡単な問題で、その解析解との位相のズレ)を最小にするように、変形陽的スキーム中のパラメータ値を決めるものと考えられる。この方法は、二次元の潮汐流動の問題に用いられ、計算時間、精度において満足すべき結果が得られたと報告されている。<sup>(1),(2)</sup> ある場合には有効な方法かと思われるが、現実的な意味で、陽的なスキームを受けつけない“stiff”な常微分方程式からの連想から、濃度場の時間変化が極めて大きいことが予想されるような計算条件では、うまくいかないのではないかと考える。

さて、この問題を解決する別の方法として、陰的な方法の持つ無条件安定性を保

ちながら、しかも同時に、解くべき代数方程式の数を減らす方法がFDMの分野で考えられてきた。Peaceman & Rachford (1955)<sup>(4)</sup>のスキーム以来、これらの方法はADM (Alternating Direction Method) と呼ばれているが、それらはMitchell (1969)<sup>(3)</sup>, Yanenko (1971)<sup>(5)</sup>らにより広範囲にまとめられた。ADMの一般的な特徴は、空間多次元(2ないし3次元)のPDEの1ステップ先の解を求めるため、仮想的な中間のタイムステップを設け、2ないし3の一次元問題を連続的に解くことである。ADMには二つのグループがあり、一つは普通ADI (Alternating Direction Implicit) 法と呼ばれる。ADIのスキームの特徴は、それが先の時点における一つの空間独立変数についての差分を含むのみならず、現時点においてもう一つの変数についての空間差分を含むことである。Table 3-1aにDouglas & Rachford (1956)<sup>(6)</sup>によって得られた空間三次元熱伝導方程式に対するADIスキームを示す。もう一つのグループは主にソ連の科学者<sup>(7)</sup>によって研究され、彼ら自身によって" time splitting schem"あるいは" fractional step" と名付けられ、Mitchell (1969)<sup>(3)</sup>によってLOD (Locally One Dimensional) 法と呼ばれているものである。Splitting schemeは、ADI法と違って、通常一つの間ステップに対してはただ一つの空間独立変数による差分を含む。すなわち、空間差分の作用素を独立変数毎のグループにわけ、一つの間ステップで一つのグループについて解く。例をTable 3-1aに示す。

ADIおよびSplittingのある種のschemeの間には、定数係数のPDEで境界条件と考慮しない場合に、同じ完全な差分式(一段階で次のステップ値を計算する)から導けるという関係がある(Mitchell, 1969<sup>(3)</sup>, Yanenko, 1971<sup>(5)</sup>)。Table 3-1bに一つの例を示す。

さて、Splitting schemeはいくつかの好ましい特徴を持つが、それは次のようにまとめられる。

- (i) 空間多次元問題、ことに3次元以上の場合において計算スキームが他の方法にくらべて大変簡単である。さらに、たとえばTable 3-1bのSplitting scheme (4)は、ADI (3)と同様、安定性と二次の精度を保っている(Yanenko, 1971<sup>(5)</sup>)。

Table 3-1a. Examples of ADI and Splitting scheme (LOD).

---

Parabolic P.D.E.  $\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2}$

A.D.I. - Douglas & Rachford (1956) <sup>(6)</sup> -

$$\frac{u^{n+1/3} - u^n}{\Delta t} = \Lambda_1 u^{n+1/3} + \Lambda_2 u^n + \Lambda_3 u^n$$

$$\frac{u^{n+2/3} - u^{n+1/3}}{\Delta t} = \Lambda_2 (u^{n+2/3} - u^n)$$

$$\frac{u^{n+1} - u^{n+2/3}}{\Delta t} = \Lambda_3 (u^{n+1} - u^n)$$

Splitting scheme - Yanenko (1971) <sup>(5)</sup> -

$$\frac{u^{n+1/3} - u^n}{\Delta t} = \Lambda_1 [\alpha u^{n+1/3} + (1-\alpha) u^n]$$

$$\frac{u^{n+2/3} - u^{n+1/3}}{\Delta t} = \Lambda_2 [\alpha u^{n+2/3} + (1-\alpha) u^{n+1/3}]$$

$$\frac{u^{n+1} - u^{n+2/3}}{\Delta t} = \Lambda_3 [\alpha u^{n+1} + (1-\alpha) u^{n+2/3}]$$


---

$$\Lambda_1 u^n = \frac{a^2}{h_1^2} (u_{i+1,j,k}^n - 2u_{i,j,k}^n + u_{i-1,j,k}^n) \text{ etc. } 0 \leq \alpha \leq 1.$$

(ii) 計算の効率をよくするために、ある問題では中間の適当なステップで陽的なスキームを使えるという flexibility を持つ。たとえば、Reynolds ら (1973) <sup>(7)</sup> によって最初に用いられ、続いて球座標による大規模拡散について Peters & Jouvanis (1978) <sup>(8)</sup>、また Reynolds らと同じ regional な拡散について 新開 (1978) <sup>(9)</sup> によって使用された。

これらの好ましい特徴と反対に予想される欠点は、中間段階の境界条件を、たとえば空間二次元の問題では  $u_B^* = u_B^{n+1/2}$  とすることである (Mitchell, 1969 <sup>(3)</sup>, Yanenko, 1971 <sup>(5)</sup>)。ここで、 $u_B^*$  は中間の時点  $t^*$  での従属変数の境界値である。

Table 3-1b. One example on the relation between ADI and Splitting scheme.

---

Original parabolic P.D.E.  $\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} \right)$  (1)

Scheme in whole step<sup>(c)</sup>

$$(E - \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_1) (E - \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_2) u^{n+1} = (E + \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_1) (E + \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_2) u^n \quad (2)$$

ADI scheme<sup>(c)</sup>

$$\frac{u^{n+1/2} - u^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} (\Lambda_1 u^{n+1/2} + \Lambda_2 u^n) \quad (3)$$

$$\frac{u^{n+1} - u^{n+1/2}}{\Delta t} = \frac{1}{2} (\Lambda_1 u^{n+1/2} + \Lambda_2 u^{n+1})$$

Splitting scheme<sup>(c)</sup>

$$\frac{u^{n+1/2} - u^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} \Lambda_1 (u^{n+1/2} + u^n) \quad (4)$$

$$\frac{u^{n+1} - u^{n+1/2}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \Lambda_2 (u^{n+1} + u^{n+1/2})$$


---

- (a) In ADI and Splitting scheme, elimination of  $u^{n+1/2}$  results in the same scheme for whole step (2).  
 (b)  $\Lambda_1$  and  $\Lambda_2$  mean central difference operators, including coefficient  $a^2$  and increment  $h_i$ , on variables  $x_1$  and  $x_2$  respectively.

$$\Lambda_1 u^n = \frac{a^2}{h_1^2} (u_{i+1,j}^n - 2u_{i,j}^n + u_{i-1,j}^n) \text{ etc.}$$

$E$  is unit operator,  $Eu^n = u^n$ .

- (c) If  $D_1^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_1^2}$  and  $D_2^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$  are used, original PDE is expressed as follows by the use of Taylor series expansion.

$$u^{n+1} = \exp(\Delta t a^2 D_1^2 + \Delta t a^2 D_2^2) u^n \quad (5)$$

Table 3-1b. (continued)

Eq. (5) is reformed to eq. (6).

$$\begin{aligned} \exp(-\frac{1}{2}\Delta t a^2 D_1^2) \exp(-\frac{1}{2}\Delta t a^2 D_2^2) u^{n+1} \\ = \exp(\frac{1}{2}\Delta t a^2 D_1^2) \exp(\frac{1}{2}\Delta t a^2 D_2^2) u^n \end{aligned} \quad (6)$$

Now,  $D_1^2$  and  $D_2^2$  are expressed by usual second-order central difference operator,  $\delta_{x_1}^2$  and  $\delta_{x_2}^2$ .

$$D_1^2 = \frac{1}{h_1^2} (\delta_{x_1}^2 - \frac{1}{12}\delta_{x_1}^4 + \frac{1}{90}\delta_{x_1}^6 - \dots) \text{ etc.}$$

So,

$$\begin{aligned} \exp(\frac{1}{2}\Delta t a^2 D_1^2) &= \exp(\frac{1}{2} \frac{\Delta t}{h_1^2} a^2 (\delta_{x_1}^2 - \frac{1}{12}\delta_{x_1}^4 + \dots)) \\ &= 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{h_1^2} a^2 \delta_{x_1}^2 + \frac{1}{4} \frac{\Delta t}{h_1^2} (\frac{\Delta t}{h_1^2} - \frac{1}{b}) \delta_{x_1}^4 + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{h_1^2} a^2 \delta_{x_1}^2 = E + \frac{1}{2} \Delta t \Lambda_1 \text{ etc.} \end{aligned}$$

Now, eq. (6) can be written to the form of eq. (2).

ADI and Splitting scheme are derived from eq. (2) as follows.

ADI

$$\begin{aligned} (E - \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_1) u^{n+\frac{1}{2}} &= (E + \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_2) u^n \\ (E - \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_2) u^{n+1} &= (E + \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_1) u^{n+\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Splitting scheme

$$\begin{aligned} (E - \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_1) u^{n+\frac{1}{2}} &= (E + \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_1) u^n \\ (E - \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_2) u^{n+1} &= (E + \frac{1}{2}\Delta t \Lambda_2) u^{n+\frac{1}{2}} \end{aligned}$$


---

$u_B^*$  は必ずしも  $u_B^{n+1}$  を意味しないことを Mitchell (1969)<sup>(3)</sup> は指摘しているが、Yanenko (1971)<sup>(5)</sup> はこの仮定することによる誤差を減ずる方法を提案した。

PDE の数値計算の誤差解析等に関する理論的議論がほとんど定数係数で、しかも反応項、排出項を含まない PDE で境界条件を考慮しないか、あるいは考慮するとしても Dirichlet 型に与えられる範囲でなされていることに注意しなければならない。これらの条件は、現実の、たとえば地球大気中で出会う拡散問題からはすべてはるかに離れたものである。現実的シミュレーションにおいては、理論的に不明な問題を扱わなければならない訳で、計算上で実際的な種々の扱いが許される余地ありと思われる。

さて、一方、FEM (Finite Element Method) の分野でも、放物型 PDE (たとえば Navier-Stokes の式、熱伝導および拡散の式) に関して多くの研究がなされてきた (たとえば Oden, Zienkiewicz ら, 1974<sup>(10)</sup>, Chung, 1978<sup>(11)</sup> など)。しかしながら、これらの問題はほとんどすべて空間二次元の問題を扱っている。一つの原因は、やはり三次元問題にともなって多くの代数方程式を同時に解かなければならないという計算上の問題であると思われる。ここで、FEM においても FDM における ADM のような方法が使えれば、三次元問題の現実的な解法として有用であると考えられる。このような方向に沿って Douglas & Dupont, 1971<sup>(12)</sup> は、二次元問題を二次元基底関数による Galerkin 法によって解く代りに、splitting scheme の考えを入れ、二つの一次元問題に分け、連続して二つの一次元 Galerkin 法で解くことを正当化した。彼の結果は、二次元空間の上の基底関数が二組の一次元空間の基底関数のテンソル積で構成できるという仮定のもとに導かれている。また、彼の結果は、矩形領域における定数係数の純粋拡散問題 (移流項を含まない) で Dirichlet 型の境界条件に対して導かれている。この方法は Mitchell ら (1977)<sup>(13)</sup> によって ADG (Alternating Direction Galerkin) 法と名付けられた。

ここで、FDM と FEM の比較をする。数値計算上の実際的な利点ということに話をしければ、よく知られているように、一般的に FEM は FDM にくらべて不規則な計算領域への適用性が高く、しかも、グリッドの大きさを変えるのがはるかに



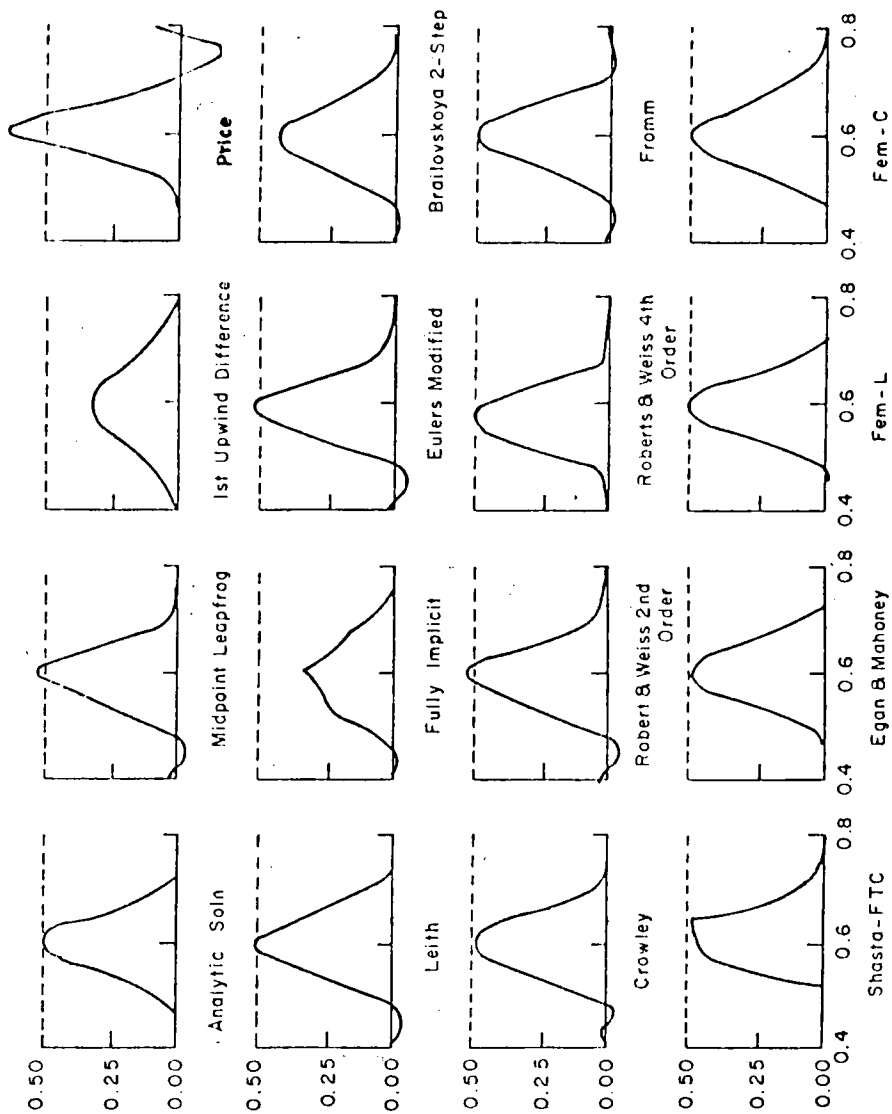


Fig.3-1a. One dimensional sine wave test.  $\Delta t=0.05$ ,  $\Delta x=0.01$ ,  $U=0.05$ ,  $\tilde{c}=0.25$ , solution after 200 time steps from Carmichael (1978) (14)

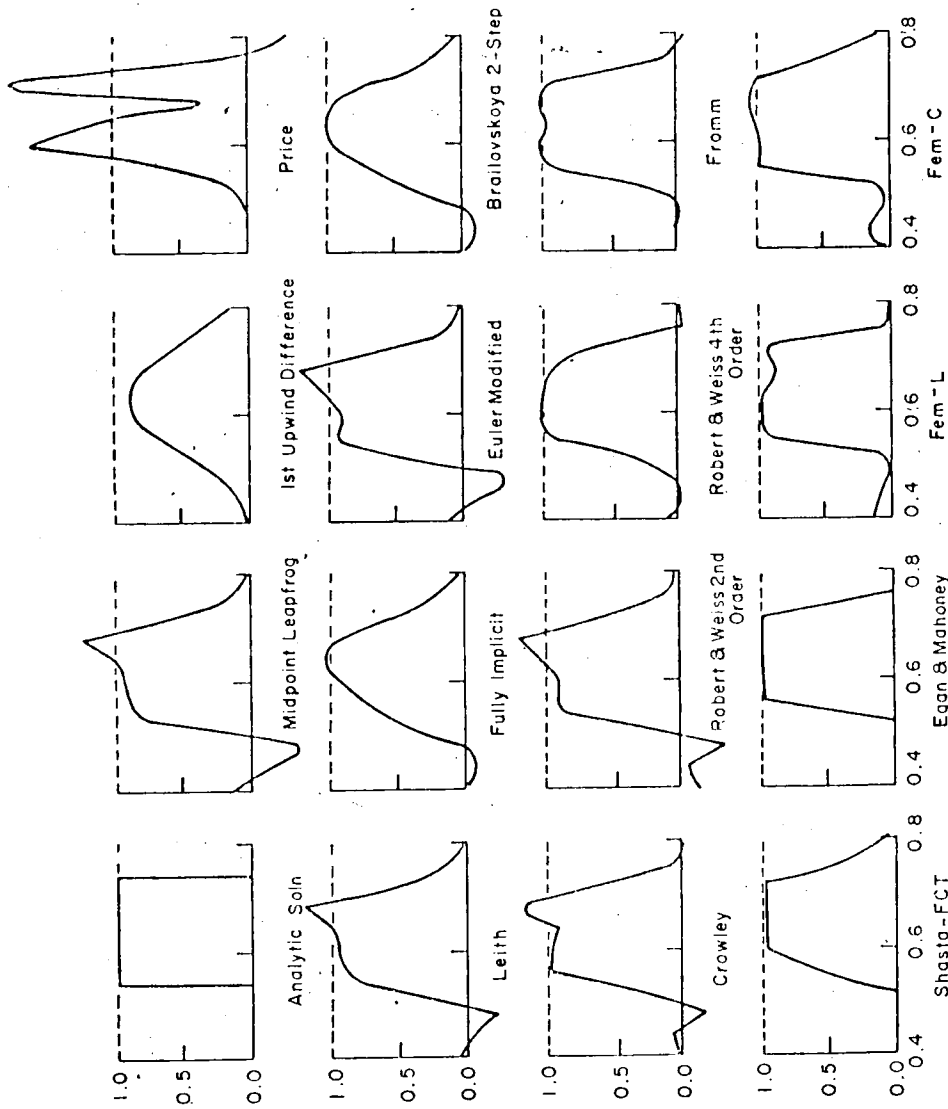


Fig.3-1b. One dimensional square wave test.  $\Delta t=0.05, \Delta x=0.01, U=0.05, c=0.25$ , solution after 200 time steps from Carneichael (1978) (14)

容易である。また、Neumann や Cauchy 型の境界条件を自然に組み込めるという特性を持つ。他には、汎用プログラムを作ることの容易さをあげる人もいる。また最近 Carmichael (1972)<sup>(4)</sup>によって多数の FDM スキームと、二つの FEM スキームが一次元移流問題に対して適用された。これは、初期値問題で非定常項と移流項のみを含む式を用い、三角関数や方形関数で与えられた初期分布が移流していく間にその形がくずれるかどうか、あるいは位相がずれるかどうかを解析解と比較することによって、各スキームの優劣を判定したものである。結果を Fig. 3-1a, b に示す。精度と計算時間の観点から、いくつかのスキームが優れたものとしてあげられているが、FEM の二つはいずれも優れた結果を示している。

以上の考案をもとにして、本研究では time splitting によって得られた三つの一次元式を連続して一次元 FEM によって解くという方法を採用する。FEM の式は一種の重みつき残差法 (Method of Weighted Residual) によって得る。厳密な意味での Galerkin 法ではなく、weighting (あるいは basis) function として非対称で、shape (あるいは test または interpolation) function よりも次数の高いものを選ぶ。本章第3節で、この weighting function の効果が検討されている。

## 第2節 本研究で用いられた数値計算法：Time splitting と一次元有限要素法の組合わせ

### 2-1 数値計算法

概説で述べたように、本研究では三次元拡散方程式の数値解を求めるために、splitting 法、あるいは Douglas & Dupont (1971)<sup>(2)</sup> による ADG (Alternating Direction Galerkin) 法概念とともに、一次元 FEM (Finite Element Method) を用いる。すなわち、Table 2-14a の (2-52) 式を splitting の概念を用いて三つの式に分割し、それぞれを一次元 FEM を用いて解く。Table 3-2 に、得られた三つの式と、その満たすべき境界条件を示す。なお、混合二階微分項を含む放物型 PDE について、Yanenko (1971)<sup>(5)</sup> はいくつかの splitting scheme を提案している。

Table 3-2. Time splitted form of eq.(2-52).

(i) For  $\phi$  direction

$$\frac{\partial x_A}{\partial \tau} + f_{\phi 1} \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + f_{\phi 2} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \phi^2} + f_{\phi 3} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right) = 0, A = \text{CO or CH}_4^* \quad (3-1)$$

$-\pi \leq \phi \leq \pi, -\pi/2 < \theta < \pi/2, 0 \leq \rho \leq 1, \tau^n \leq \tau \leq \tau^{n+1}; \Delta \tau = \tau^{n+1} - \tau^n,$

$x_A(-\pi, \theta, \rho, \tau) = x_A(\pi, \theta, \rho, \tau).$

Where  $f_{\phi 1} = (\text{PSCC} + \text{PSDC1} + \text{PSDC2})$  at  $\tau = \tau^n$ ,

$f_{\phi 2} = (\text{PSDD})$  at  $\tau = \tau^n$ ,  $f_{\phi 3} = (\text{PSDM})$  at  $\tau = \tau^n$ ,

$$\frac{\partial x_A}{\partial \rho} = \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right)_{\tau = \tau^n}.$$

(ii) For  $\theta$  direction

$$\frac{\partial x_A}{\partial \tau} + f_{\theta 1} \frac{\partial x_A}{\partial \theta} + f_{\theta 2} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \theta^2} + f_{\theta 3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right) = 0, A = \text{CO or CH}_4^{**} \quad (3-2)$$

$-\pi \leq \phi \leq \pi, -\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2, 0 \leq \rho \leq 1, \tau^{n**} \leq \tau \leq \tau^{n+1}; \Delta \tau = \tau^{n+1} - \tau^{n**},$

$x_A(\phi, \frac{\pi}{2}, \rho, \tau) = \text{averaged value of } x_A(\phi, -\pi/2 + \Delta\theta, \rho, \tau) \text{ over } -\pi \leq \phi \leq \pi$

$x_A(\phi, \frac{\pi}{2}, \rho, \tau) = \text{averaged value of } x_A(\phi, \pi/2 - \Delta\theta, \rho, \tau) \text{ over } -\pi \leq \phi \leq \pi$

Where  $f_{\theta 1} = (\text{TSCC} + \text{TSDC1} + \text{TSDC2} + \text{TSDC3})$  at  $\tau = \tau^n$ ,

$f_{\theta 2} = (\text{TSDD})$  at  $\tau = \tau^n$ ,  $f_{\theta 3} = (\text{TSDM})$  at  $\tau = \tau^n$ ,

$$\frac{\partial x_A}{\partial \rho} = \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right)_{\tau = \tau^n}.$$

(iii) For  $\rho$  direction

$$\frac{\partial x_{\text{CO}}}{\partial \tau} + f_{\rho 1} \frac{\partial x_{\text{CO}}}{\partial \rho} + f_{\rho 2} \frac{\partial^2 x_{\text{CO}}}{\partial \rho^2} + \text{REAC1} \cdot x_{\text{CO}} + \text{REAC2} \cdot x_{\text{CH}_4} = 0$$

$$\frac{\partial x_{\text{CH}_4}}{\partial \tau} + f_{\rho 1} \frac{\partial x_{\text{CH}_4}}{\partial \rho} + f_{\rho 2} \frac{\partial^2 x_{\text{CH}_4}}{\partial \rho^2} + \text{REAC3} \cdot x_{\text{CH}_4} = 0, \quad (3-3)$$

$0 \leq \rho \leq 1, -\pi \leq \phi \leq \pi, -\pi/2 \leq \theta < \pi/2, \tau^{n**} \leq \tau \leq \tau^{n+1}; \Delta \tau = \tau^{n+1} - \tau^{n**},$

boundary conditions are listed in Table 2-15.

Where  $f_{\rho 1} = (\text{RSCC} + \text{PRCC} + \text{TVCC} + \text{PRDC1} + \text{PRDC2} + \text{PRDC3}$

$+ \text{TRDC1} + \text{TRDC2} + \text{TRDC3} + \text{RSDC1} + \text{RSDC2} + \text{RSDC3} + \text{TVRC})$  at  $\tau = \tau^n$ ,

$f_{\rho 2} = (\text{RSDD} + \text{PRDD} + \text{TRDD})$  at  $\tau = \tau^n$ ,  $\text{REAC1} = (\text{REAC1})$  at  $\tau = \tau^n$ ,

$\text{REAC2} = (\text{REAC2})$  at  $\tau = \tau^n$ ,  $\text{REAC3} = (\text{REAC3})$  at  $\tau = \tau^n$ .

## 2-2 Mixed - second - order derivatives の扱い

Table 2-14a (2-52) 式は, 二つの混合二階微分項  $\frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right)$  および  $\frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right)$  を含む。これらの項は計算領域の鉛直方向不規則性をなくそうとする変数変換 (2-51) を行なうことによって導入されたものである。

Yanenko (1971)<sup>(6)</sup> の差分スキームでも、これらの項は前のタイムステップでの  $x_A$  を用いて評価されているが、本研究でもほぼ同様の扱いとする。ただし、 $\frac{\partial x_A}{\partial \rho}$  を一つの変数とみなして、 $\phi$  および  $\theta$  の各節点において前のステップでの  $x_A$  を用いて  $\frac{\partial x_A}{\partial \rho}$  を中心差分により評価し、 $\phi$  および  $\theta$  方向にはこれら節点値と内挿関数を用いて近似関数形を与える。具体的には 2-4-1 で定式化する。

## 2-3 内部および外部境界条件の扱い

球座標であらわされた偏微分方程式 (PDE) に splitting を適用した場合、元の式に最初から付属する境界条件 (外部境界条件と名付ける) の他に、特有の境界条件 (内部境界条件と名付ける) を設けることが必要となる。 $\phi$  方向 (zonal direction) では  $\phi = -\pi$  での  $x_A$  と、 $\phi = \pi$  での  $x_A$  が同じでなければならない。すなわち、 $x_A|_{\phi=-\pi} = x_A|_{\phi=\pi}$  という境界条件を生じる。また、 $\theta$  方向 (meridional direction) では緯度  $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$  の極点が特異点となるため、前のタイムステップでの  $\theta = \pm \frac{\pi}{2} \mp \Delta\theta$  (具体的には  $\Delta\theta = 8.727 \times 10^{-2} \text{ rad.} \div 5^\circ$ ) を使用するため、 $\theta = \pm 85^\circ$  における  $x_A$  を平均して、その値を極点における境界値とするという Dirichlet 型の境界条件を持つことになる。これらの  $\phi$ ,  $\theta$  両方向に対する内部境界条件を Table 3-2 に示す。

さて、外部境界条件は  $\rho$  方向に集約して課せられている。Table 2-15 の (2-53) ~ (2-56) 式が、その境界条件である。これらの式は、 $\rho$  以外の独立変数  $\phi$  および  $\theta$  に関する微分項  $\frac{\partial x_A}{\partial \phi}$  および  $\frac{\partial x_A}{\partial \theta}$  を含む。 $\frac{\partial x_A}{\partial \phi}$  および  $\frac{\partial x_A}{\partial \theta}$  は、前のタイムステップでの  $x_A$  を用いて評価する。

## 2-4 重みつき残差法 (MWR, the Method of Weighted Residual) による有限要素法 (FEM)

## 2-4-1 $\phi$ および $\theta$ 方向の方程式に対して

Table 3-2 の (3-1) 式および (3-2) 式は類似の形をしているので、まず、(3-1) 式に対して FEM の式を導く。同じプロセスが (3-2) 式についても適用できる。

### (a) $\phi$ 方向の式 (節点数 $IP = 72$ )

(3-1) 式には  $CO$  と  $CH_4$  の二つの変数の couple した項が含まれていないので、この式は  $CO$  と  $CH_4$  に対して別々に解くことができる。

いま、 $\psi_{\phi i}$ ,  $i = 1, \dots, IP+1$ ;  $\psi_{\theta i}$ ,  $i = 1, \dots, IT$ ;  $\psi_{\rho i}$ ,  $i = 1, \dots, IR$  をそれぞれ  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\rho$  方向への一次元空間での大域内挿関数 (global interpolation function) とし、同じく  $W_{\phi i}$ ,  $W_{\theta i}$ ,  $W_{\rho i}$  を大域重み関数 (global weighting function) とする。Galerkin 法では、重み関数として内挿関数と同じものをとるが、本研究では、第3節で考察するように重み関数として内挿関数よりも次数が高く非対称なものをとる。

さて、要素 (local element)  $e$  における局所内挿関数 (local interpolation function) を  $\psi_{\phi N}^{(e)}$ ,  $\psi_{\theta N}^{(e)}$ ,  $\psi_{\rho N}^{(e)}$ ,  $N = 1, 2, \dots$  とし、局所重み関数 (local weighting function) を  $W_{\phi N}^{(e)}$ ,  $W_{\theta N}^{(e)}$ ,  $W_{\rho N}^{(e)}$ ,  $N = 1, 2, \dots$  とすると、これらの関数とグローバルな関数  $\psi_{\phi i}, \dots, W_{\phi i}, \dots$  の関係は次のようにあらわせる (Oden, 1972<sup>(15)</sup>, Chung, 1978<sup>(11)</sup>)。

$$\begin{aligned} \psi_{\phi i} &= \sum_{e=1}^E \psi_{\phi N}^{(e)} \Delta_{Ni}^{(e)} & i = 1, \dots, IP+1 \\ &\vdots & \\ W_{\phi i} &= \sum_{e=1}^E W_{\phi N}^{(e)} \Delta_{Ni}^{(e)} & i = 1, \dots, IP+1 \\ &\vdots & \end{aligned} \quad (3-4)$$

ここで、 $i$  はグローバルな節点番号、 $e$  は要素番号、 $E$  は要素数、 $N$  は要素  $e$  でのローカルな節点番号、 $\Delta_{Ni}^{(e)}$  はブール行列と呼ばれ、グローバルな節点  $i$  と要素  $e$  のローカル節点  $N$  が一致すれば 1、一致しなければ 0 をとる。

さて、(3-1) 式に対するグローバル FEM 方程式 (global FEM equation)

は、 $W_{\phi i}$ ,  $\psi_{\phi j}$  を用いて重みつき残差法 (Sobolev 空間化<sup>(ii)</sup> (R) の有限次元近似空間で (3-1) 式の “弱い解 (weak solution)” を求めるという手続) により次のように定式化できる。

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \tau} + f_{\phi 1} \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + f_{\phi 2} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \phi^2} + f_{\phi 3} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right) \right) W_{\phi i} d\phi = 0$$

$i=1, IP+1 \quad (3-5)$

(3-5) 式の第 3 項の積分  $\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial^2 x_A}{\partial \phi^2} (f_{\phi 2} W_{\phi i}) d\phi$  に部分積分 (Green - Gauss の定理) を適用することにより、次式を得る。

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \tau} + f_{\phi 1} \frac{\partial x_A}{\partial \phi} + f_{\phi 3} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right) \right) W_{\phi i} d\phi$$

$$+ \frac{\partial x_A}{\partial \phi} f_{\phi 2} W_{\phi i} \Big|_{-\pi}^{\pi} - \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial x_A}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} (f_{\phi 2} W_{\phi i}) d\phi = 0$$

$i=1, IP+1 \quad (3-6)$

ここで、 $W_{\phi i}^*$  は境界に沿っての  $\frac{\partial x_A}{\partial \phi}$  に対する内挿関数と考えられる。いまの場合、一次元問題であるため  $W_{\phi i}^* = 1$  となる。ところで、 $\phi$  方向には Neumann あるいは Cauchy 型の境界条件が存在しないので、 $\frac{\partial x_A}{\partial \phi} f_{\phi 2} W_{\phi i} \Big|_{-\pi}^{\pi}$  項は 0 とする<sup>(iii)</sup>。

内挿関数  $\psi_{\phi j}$  を用いて、 $x_A$ ,  $\frac{\partial x_A}{\partial \rho}$  などの関数を (3-7) 式のように近似する。添字  $i, j, k, l$  には Einstein の規約を適用する。すなわち、一つの項内で繰り返される添字は、その添字についての和をあらわすものとする。ただし、 $\phi, \theta, \rho, A$  はその変数や関数が入れおきの方向に対するものであること、および、特定の化学種であることを示すもので、この規約をあてはめない。

$$x_A = \psi_{\phi j} x_{Aj}, \quad \frac{\partial x_A}{\partial \rho} = \psi_{\phi j} \left( \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right)_j, \quad f_{\phi k} = \psi_{\phi l} (f_{\phi k})_l$$

$l, j=1, IP+1 \quad (3-7)$

ここで、 $(f_{\phi k})_l$  はグローバルな節点番号  $l$  での  $f_{\phi k}$  の関数値を示す。  
 $k=1, 2, 3$ 。同じく  $X_{Aj}$ ,  $(\frac{\partial X_A}{\partial \rho})_j$  はそれぞれグローバルな節点番号  $j$  での  
 $X_A$ ,  $\frac{\partial X_A}{\partial \rho}$  の値を示す。もちろん  $\psi_{\phi j}$  は  $\phi$  の関数。(3-7)式を(3-6)式に代入  
 し整理すると、

$$\begin{aligned} & \left[ \int_{-\pi}^{\pi} \psi_{\phi j} W_{\phi i} d\phi \right] \dot{X}_{Aj} + \left[ \int_{-\pi}^{\pi} \{ \psi_{\phi l} (f_{\phi 1})_l \} \frac{\partial \psi_{\phi j}}{\partial \phi} W_{\phi i} d\phi \right. \\ & \left. - \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial}{\partial \phi} (\{ \psi_{\phi l} (f_{\phi 2})_l \} W_{\phi i}) \frac{\partial \psi_{\phi j}}{\partial \phi} d\phi \right] X_{Aj} \\ & + \left[ \int_{-\pi}^{\pi} \{ \psi_{\phi l} (f_{\phi 3})_l \} \frac{\partial \psi_{\phi j}}{\partial \phi} W_{\phi i} d\phi \right] \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_j = 0 \\ & i, j, l = 1, IP+1 \end{aligned} \quad (3-8)$$

(3-8)式に、時間に関して次の近似を適用する。この近似は  $(\frac{\partial X_A}{\partial \rho})_j$  を除けば  
 時間に関して Crank - Nicholson タイプのスキームを与える。

$$\dot{X}_{Aj} = \frac{1}{\Delta \tau} (X_{Aj}^{(n*)} - X_{Aj}^{(n)}), \quad X_{Aj} = \frac{1}{2} (X_{Aj}^{(n*)} + X_{Aj}^{(n)}),$$

$$\left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_j = \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_j^{(n)}$$

$$\text{また, } (f_{\phi k})_l = (f_{\phi k})_l^{(n)}, \quad k=1, 2, 3 \quad (3-9)$$

ここで、添字  $n$ ,  $n^*$  は、時点  $\tau^n$  および  $\tau^{n*}$  での値であることを示す。 $\tau^{n*}$  は仮  
 想的な時点で  $\tau^{n*} - \tau^n = \Delta \tau$  とする。

(3-9)式を(3-8)式に代入し、 $\Delta \tau$ を両辺にかけて整理すれば次式が得られ  
 る。

$$(A_{ij} + \frac{\Delta \tau}{2} B_{ij}) X_{Aj}^{(n*)} = (A_{ij} - \frac{\Delta \tau}{2} B_{ij}) X_{Aj}^{(n)} - \Delta \tau C_{ij} \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_j^{(n)}$$

$$\text{添字 } A = CO \text{ or } CH_4, \quad i, j = 1, IP+1 \quad (3-10)$$



ここで,

$$A_{ij} = \int_{-\pi}^{\pi} \psi_{\phi j} w_{\phi i} d\phi$$

$$B_{ij} = \int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \psi_{\phi l} (f_{\phi 1})_l^{(n)} \right\} \frac{\partial \psi_{\phi j}}{\partial \phi} w_{\phi i} d\phi$$

$$- \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \left\{ \psi_{\phi l} (f_{\phi 2})_l^{(n)} \right\} w_{\phi i} \right) \frac{\partial \psi_{\phi j}}{\partial \phi} d\phi$$

$$C_{ij} = \int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \psi_{\phi l} (f_{\phi 3})_l^{(n)} \right\} \frac{\partial \psi_{\phi j}}{\partial \phi} w_{\phi i} d\phi$$

(3-10)式が(3-1)式に対するグローバルなFEM方程式で、一組の線形代数方程式となる。(3-10)式は行列の形で書ける。

$$ACOG \cdot X_A^{(n*)} = ACOG1 \cdot X_A^{(n)} + ACOG2 \cdot \overline{\left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)^{(n)}} = FCOG \quad (3-11)$$

ただし,

$$ACOG(I, J) = A_{ij} + \frac{\Delta \tau}{2} B_{ij}, \quad ACOG(I, J) = A_{ij} - \frac{\Delta \tau}{2} B_{ij},$$

$$ACOG2(I, J) = -\Delta \tau C_{ij}, \quad X_A^{(n*)} = (X_{A1}^{(n*)}, X_{A2}^{(n*)}, \dots, X_{AIP+1}^{(n*)})^T,$$

$$\overline{\left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)^{(n)}} = \left( \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_1^{(n)}, \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_2^{(n)}, \dots, \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_{IP+1}^{(n)} \right)^T$$

また,

$$FCOG(I) = (A_{ij} - \frac{\Delta \tau}{2} B_{ij}) X_{Aj}^{(n)} - \Delta \tau C_{ij} \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_j^{(n)}$$

問題が一次元であること、および高次の要素を用いていないため、行列ACOG, ACOG1は三対角行列(tri-diagonal matrix)である。実際的には、行列ACOGとベクトルFCOGは、一つ一つの要素に対応する同様の小行列を重ね合

わせることにより得られる。

$$\begin{pmatrix} \boxed{\phantom{0}} & & & 0 \\ \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} & & \\ & \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} & \\ & & \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} \\ & & & \ddots \\ 0 & & & \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{A1}^{(n^*)} \\ X_{A2}^{(n^*)} \\ \vdots \\ X_{AIP+1}^{(n^*)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boxed{\phantom{0}} \\ \boxed{\phantom{0}} \\ \vdots \\ \boxed{\phantom{0}} \end{pmatrix} \quad (3-12)$$

$\mathbf{ACOG} \qquad \mathbf{X}_A^{(n^*)} \qquad \mathbf{FCOG}$

(3-12)式で、小行列 ( $2 \times 2$ ) は一つの要素に対応する FEM 方程式で、小行列の重なった部分は、その小行列の要素を加え合わせることを意味する。

さて、2-3 で論じた内部境界条件  $X_{AIP+1} = X_{A1}$  を (3-11) 式あるいは (3-12) 式に付加すると、(3-13) 式が得られる。

$$\begin{pmatrix} \boxed{\phantom{0}} & & & 0 \\ \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} & & \\ & \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} & \\ & & \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} \\ & & & \ddots \\ D, & & & \boxed{\phantom{0}} & \boxed{\phantom{0}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{A1}^{(n^*)} \\ X_{A2}^{(n^*)} \\ \vdots \\ X_{AIP}^{(n^*)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boxed{\phantom{0}} \\ \boxed{\phantom{0}} \\ \vdots \\ \boxed{\phantom{0}} \end{pmatrix} \quad (3-13)$$

$\mathbf{ACOG}' \qquad \mathbf{X}_A^{(n^*)'} \qquad \mathbf{FCOG}'$

ただし、 $D = \mathbf{ACOG}(1P, 1P+1)$  である。行列  $\mathbf{ACOG}'$  は擬三対角行列 (semi-tri-diagonal matrix) で、左下角に 0 でない要素を持つ。(3-13) 式の数値解法は Appendix A で述べる。

(b)  $\theta$  方向の式 (節点数  $IT = 37$ )

$\theta$  方向についても同じ議論ができ、したがって (3-10) 式, (3-11) 式 および (3-12) 式と同様の式が得られる。ただし,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  および積分範囲が (3-10) 式 ~ (3-12) 式と異なる。

$$A_{ij} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \psi_{\theta j} W_{\theta i} d\theta$$

$$B_{ij} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \psi_{\theta l} (f_{\theta 1})_l^{(n)} \right\} \frac{\partial \psi_{\theta j}}{\partial \theta} W_{\theta i} d\theta \\ - \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \left\{ \psi_{\theta l} (f_{\theta 2})_l^{(n)} \right\} W_{\theta i} \right) \frac{\partial \psi_{\theta j}}{\partial \theta} d\theta$$

$$C_{ij} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \psi_{\theta l} (f_{\theta 3})_l^{(n)} \right\} \frac{\partial \psi_{\theta j}}{\partial \theta} W_{\theta i} d\theta \\ i, j, l = 1, IT$$

(3-11), (3-12) 式に対応する式は (3-13), (3-14) と得られる。

$$ACOG \cdot X_A^{(n^{**})} = ACOG1 \cdot X_A^{(n^*)} + ACOG2 \cdot \overline{\left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)}^{(n^*)} \\ = FCOG \quad (3-13)$$

ここで,

$$ACOG(I, J) = A_{ij} + \frac{\Delta T}{2} B_{ij}, \quad ACOG1(I, J) = A_{ij} - \frac{\Delta T}{2} B_{ij},$$

$$ACOG2(I, J) = -\Delta T C_{ij},$$

$$X_A^{(n^{**})} = (X_{A1}^{(n^{**})}, X_{A2}^{(n^{**})}, \dots, X_{AIT}^{(n^{**})})^T \text{ etc.}$$

$$\overline{\left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)}^{(n^*)} = \left( \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_1^{(n^*)}, \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_2^{(n^*)}, \dots, \left( \frac{\partial X_A}{\partial \rho} \right)_{IT}^{(n^*)} \right)^T$$

$$FCOG(I) = (A_{ij} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{ij}) X_{Aj}^{(n^*)} - \Delta\tau C_{ij} (\frac{\partial X_A}{\partial \rho})_j^{(n^*)}$$

$n^{**}$  は  $n^*$  と同じく、仮想的な時点  $\tau^{**}$  を示す添字で、 $\tau^{n^{**}} - \tau^{n^*} = \Delta\tau$  である。

$$\begin{bmatrix} \text{ACO matrix} & 0 \\ 0 & \text{ACO matrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{A1}^{(n^{**})} \\ X_{A2}^{(n^{**})} \\ \vdots \\ X_{AIT}^{(n^{**})} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{FCOG vector} \\ \vdots \\ \text{FCOG vector} \end{bmatrix} \quad (3-14)$$

ACO  $X_A^{(n^{**})}$  FCOG

ここで、内部境界条件

$$X_{A1}^{(n^{**})} = X_{A2}^{(n^*)} \text{ の平均値 } (\equiv \overline{X_{A2}^{(n^*)}})$$

$$X_{AIT}^{(n^{**})} = X_{AIT-1}^{(n^*)} \text{ の平均値 } (\equiv \overline{X_{AIT-1}^{(n^*)}})$$

を (3-14) 式に課すると (3-15) 式を得る。

$$\begin{bmatrix} \text{ACO matrix} & 0 \\ 0 & \text{ACO matrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{A2}^{(n^{**})} \\ \vdots \\ X_{AIT-1}^{(n^{**})} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{FCOG vector} - ACOG(2,1) \overline{X_{A2}^{(n^*)}} \\ \vdots \\ \text{FCOG vector} - ACOG(IT-1,IT) \overline{X_{AIT-1}^{(n^*)}} \end{bmatrix} \quad (3-15)$$

ACO'  $X_A^{(n^{**})}'$  FCOG'

ACO' は tri-diagonal matrix である。

2-4-2  $\rho$  方向の方程式に対して (節点数  $IR=9$ )

$\rho$  方向の (3-3) 式 (Table 3-2) には, CO に関する式に  $CH_4$  が含まれているため, CO,  $CH_4$  二つの種に対する式を連立して解かねばならない。ただし, 反応モデルで定常状態法を適用する種の計算には前のステップでの濃度を用いるので, 反応項はすべて (CO), ( $CH_4$ ) に関して線形となっている。(したがって, (3-3) 式は, 見てわかる通り,  $x_{CO}$ ,  $x_{CH_4}$  に関して線形であり, (3-3) 式に対する FEM 方程式は行列を用いてあらわせる。FEM 方程式は  $\phi$  および  $\theta$  方向に対するのと同じやり方で導ける。 $\phi$  方向に対する (3-6) 式と同等の  $\rho$  方向に対する式は

$$\left\{ \begin{aligned} & \int_0^1 \left( \frac{\partial x_{CO}}{\partial \tau} + f_{\rho 1} \frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} + REAC1 \cdot x_{CO} + REAC2 \cdot x_{CH_4} \right) W_{\rho i} d\rho \\ & + \frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} f_{\rho 2} \Big|_{\rho=0}^{\rho=1} - \int_0^1 \frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (f_{\rho 2} W_{\rho i}) d\rho = 0 \\ & i = 1, IR \end{aligned} \right. \quad (3-16)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \int_0^1 \left( \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \tau} + f_{\rho 2} \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} + REAC3 \cdot x_{CH_4} \right) W_{\rho i} d\rho \\ & + \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} f_{\rho 2} \Big|_{\rho=0}^{\rho=1} - \int_0^1 \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} (f_{\rho 2} W_{\rho i}) d\rho = 0 \\ & i = 1, IR \end{aligned} \right. \quad (3-16b)$$

となる。ここで  $\frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} f_{\rho 2} \Big|_{\rho=0}^{\rho=1}$ ,  $\frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} f_{\rho 2} \Big|_{\rho=0}^{\rho=1}$  には Table 2-15 に示す境界条件を用いる。Table 2-15 の境界条件を, いま, 次の形であらわすことにする。

CO に対して

$$\frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} = B1SCO x_{CO} + B2SCO \quad \text{at } \rho=0 \text{ (Earth's surface)} \quad (3-17a)$$

$$\frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} = B1TCO x_{CO} + B2TCO \quad \text{at } \rho=1 \text{ (Tropopause)}$$

CH<sub>4</sub> に対して

$$\frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} = B1SCH_4 x_{CH_4} + BZSCH_4 \quad \text{at } \rho = 0 \quad (3-17)$$

$$\frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} = B1TCH_4 x_{CH_4} + BZTCH_4 \quad \text{at } \rho = 1$$

さて,  $x_A$ ,  $f_{pk}$  など、を次の近似関数であらわす。

$$x_A = \psi_{pj} x_{Aj}, \quad f_{pk} = \psi_{pe} (f_{pk})_e,$$

$$REAC1 = \psi_{pe} (REAC1)_e, \quad REAC2 = \psi_{pe} (REAC2)_e,$$

$$REAC3 = \psi_{pe} (REAC3)_e, \quad A = CO, CH_4, \quad j, e = 1, IR, \quad k = 1, 3$$

ただし,  $x_{Aj}$  はグローバル節点  $j$  における  $x_A$  の値をあらわし, 同じく  $(f_{pk})_e$ ,  $(REAC1)_e$  等もグローバルな節点番号  $e$  での  $f_{pk}$ ,  $REAC1$  等の値をあらわす。  
 $\rho$ ,  $A$  以外の添字で繰り返されているものは元の添字について加えることを意味する。

これらの近似式とともに (3-17a, b) を (3-16a, b) に代入し整理すれば, (3-18a, b) となる。

$$\begin{aligned} & \left( \int_0^1 \psi_{pj} W_{pi} d\rho \right) \dot{X}_{coj} + \left[ \int_0^1 \{ \psi_{pe} (f_{p1})_e \} \frac{\partial \psi_{pi}}{\partial \rho} W_{pi} d\rho \right. \\ & - \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \{ \psi_{pe} (f_{p2})_e \} W_{pi} \right) \frac{\partial \psi_{pi}}{\partial \rho} d\rho + \int_0^1 \{ \psi_{pe} (REAC1)_e \} \psi_{pj} W_{pi} d\rho \left. \right] X_{coj} \\ & + B1TCO \cdot (f_{p2})_{IR} \cdot X_{coIR} + B2TCO \cdot (f_{p2})_{IR} \\ & - B1SCO \cdot (f_{p2})_1 \cdot X_{coIR} - B2SCO \cdot (f_{p2})_1 \end{aligned}$$

$$+ \left[ \int_0' \{ \psi_{\rho\ell} (\text{REAC2})_{\ell} \} \psi_{\rho j} W_{\rho i} d\rho \right] X_{\text{CH}_4 j} = 0$$

$$i, j, \ell = 1, \text{IR} \quad (3-18a)$$

$$\begin{aligned} & \left( \int_0' \psi_{\rho j} W_{\rho i} d\rho \right) \dot{X}_{\text{CH}_4 j} + \left[ \int_0' \{ \psi_{\rho\ell} (f_{\rho 1})_{\ell} \} \frac{\partial \psi_{\rho j}}{\partial \rho} W_{\rho i} d\rho \right. \\ & - \int_0' \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \{ \psi_{\rho\ell} (f_{\rho 2})_{\ell} \} W_{\rho i} \right) \frac{\partial \psi_{\rho j}}{\partial \rho} d\rho \\ & + \left. \int_0' \{ \psi_{\rho\ell} (\text{REAC3})_{\ell} \} \psi_{\rho j} W_{\rho i} d\rho \right] X_{\text{CH}_4 j} \\ & + B1\text{TCH}_4 \cdot (f_{\rho 2})_{\text{IR}} \cdot X_{\text{CH}_4 \text{IR}} + B2\text{TCH}_4 \cdot (f_{\rho 2})_{\text{IR}} \\ & - B1\text{SCH}_4 \cdot (f_{\rho 2})_1 \cdot X_{\text{CH}_4 \text{IR}} - B2\text{SCH}_4 \cdot (f_{\rho 2})_1 = 0 \end{aligned}$$

$$i, j, \ell = 1, \text{IR} \quad (3-18b)$$

(3-18a, b) に  $\phi$  および  $\theta$  方向と同様の, 次のような時間に関する近似を適用する。

$$\dot{X}_{Aj} = \frac{1}{\Delta\tau} (X_{Aj}^{(n+1)} - X_{Aj}^{(n**)}), \quad X_{Aj} = \frac{1}{2} (X_{Aj}^{(n+1)} + X_{Aj}^{(n**)}),$$

$$(f_{\rho k})_{\ell} = (f_{\rho k})_{\ell}^{(n)}, \quad (\text{REAC1})_{\ell} = (\text{REAC1})_{\ell}^{(n**)},$$

$$(\text{REAC2})_{\ell} = (\text{REAC2})_{\ell}^{(n**)}, \quad (\text{REAC3})_{\ell} = (\text{REAC3})_{\ell}^{(n**)},$$

$$B1\text{SCO} = B1\text{SCO}^{(n**)}, \quad B2\text{SCO} = B2\text{SCO}^{(n**)},$$

$$B1\text{TCO} = B1\text{TCO}^{(n**)}, \quad B2\text{TCO} = B2\text{TCO}^{(n**)}$$

$$A = \text{CO}, \text{CH}_4, \quad k=1, 3, \quad i, j, \ell=1, \text{IR} \quad (3-19)$$

結果を整理すると

CO に対して

$$\begin{aligned}
 & (A_{ij} + \frac{\Delta T}{2} B_{ij}) X_{COj}^{(n+1)} + (\frac{\Delta T}{2} C_{ij}) X_{CH_4j}^{(n+1)} \\
 & + \frac{\Delta T}{2} B1TCO^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)} X_{COIR}^{(n+1)} - \frac{\Delta T}{2} B1SCO^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)} X_{CO1}^{(n+1)} \\
 & = (A_{ij} - \frac{\Delta T}{2} B_{ij}) X_{COj}^{(n^{**})} - (\frac{\Delta T}{2} C_{ij}) X_{CH_4j}^{(n^{**})} \\
 & - \frac{\Delta T}{2} B1TCO^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)} X_{COIR}^{(n^{**})} + \frac{\Delta T}{2} B1SCO^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)} X_{CO1}^{(n^{**})} \\
 & - \Delta T \cdot B2TCO^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)} + \Delta T \cdot B2SCO^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)} \\
 & \quad i, j = 1, IR \quad (3-20a)
 \end{aligned}$$

CH<sub>4</sub> に対して

$$\begin{aligned}
 & (A_{ij} + \frac{\Delta T}{2} B1_{ij}) X_{CH_4j}^{(n+1)} + \frac{\Delta T}{2} B1TCH_4^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)} X_{CH_4IR}^{(n+1)} \\
 & - \frac{\Delta T}{2} B1SCH_4^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)} X_{CH_41}^{(n+1)} \\
 & = (A_{ij} - \frac{\Delta T}{2} B1_{ij}) X_{CH_4j}^{(n^{**})} - \frac{\Delta T}{2} B1TCH_4^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)} X_{CH_4IR}^{(n^{**})} \\
 & + \frac{\Delta T}{2} B1SCH_4^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)} X_{CH_41}^{(n^{**})} \\
 & - \Delta T \cdot B2TCH_4^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)} + \Delta T \cdot B2SCH_4^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)} \\
 & \quad i, j = 1, IR \quad (3-20b)
 \end{aligned}$$



ここで,

$$A_{ij} = \int_0^1 \psi_{pj} w_{pi} d\rho$$

$$\begin{aligned} B_{ij} = & \int_0^1 \left\{ \psi_{p\ell} (f_{p1})_{\ell}^{(n)} \right\} \frac{\partial \psi_{pj}}{\partial \rho} w_{pi} d\rho \\ & - \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \left\{ \psi_{p\ell} (f_{p2})_{\ell}^{(n)} \right\} w_{pi} \right) \frac{\partial \psi_{pj}}{\partial \rho} d\rho \\ & + \int_0^1 \left\{ \psi_{p\ell} (\text{REACT})_{\ell}^{(n^{**})} \right\} \psi_{pj} w_{pi} d\rho \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B1_{ij} = & \int_0^1 \left\{ \psi_{p\ell} (f_{p1})_{\ell}^{(n)} \right\} \frac{\partial \psi_{pj}}{\partial \rho} w_{pi} d\rho \\ & - \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \left\{ \psi_{p\ell} (f_{p2})_{\ell}^{(n)} \right\} w_{pi} \right) \frac{\partial \psi_{pj}}{\partial \rho} d\rho \\ & + \int_0^1 \left\{ \psi_{p\ell} (\text{REAC3})_{\ell}^{(n^{**})} \right\} \psi_{pj} w_{pi} d\rho \end{aligned}$$

$$C_{ij} = \int_0^1 \left\{ \psi_{p\ell} (\text{REAC2})_{\ell}^{(n^{**})} \right\} \psi_{pj} w_{pi} d\rho$$

(3-20 a, b) 式を, 一つの行列形式に書くと, 次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{ACOG} \cdot \mathbf{X}^{(n+1)} &= \text{ACOG1} \cdot \mathbf{X}^{(n^{**})} - \Delta\tau (f_{p2})_{\text{IR}}^{(n)} \mathbf{BT} + \Delta\tau (f_{p2})_1^{(n)} \mathbf{BS} \\ &= \mathbf{FCOG} \end{aligned} \quad (3-21)$$

ここで,  $\text{ACOG}$  と  $\text{ACOG1}$  は  $(2 \cdot \text{IR}) \times (2 \cdot \text{IR})$  行列で, その要素は次のようになる。

$$\text{ACOG}(1,1) = A_{11} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{11} - \frac{\Delta\tau}{2} B1SC0^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)}$$

$$ACOG(2, 2) = A_{11} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{11} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{1SCH_4}^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)}$$

$$ACOG(2 \cdot IR - 1, 2 \cdot IR - 1) = A_{IR\ IR} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{IR\ IR} \\ + \frac{\Delta\tau}{2} B_{1TCO}^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)}$$

$$ACOG(2 \cdot IR, 2 \cdot IR) = A_{IR\ IR} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{IR\ IR} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{1TCH_4}^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)}$$

$$ACOG1(1, 1) = A_{11} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{11} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{1SCO}^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)}$$

$$ACOG1(2, 2) = A_{11} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{11} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{1SCH_4}^{(n^{**})} (f_{p2})_1^{(n)}$$

$$ACOG1(2 \cdot IR - 1, 2 \cdot IR - 1) = A_{IR\ IR} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{IR\ IR} \\ - \frac{\Delta\tau}{2} B_{1TCO}^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)}$$

$$ACOG1(2 \cdot IR, 2 \cdot IR) = A_{IR\ IR} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{IR\ IR} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{1TCH_4}^{(n^{**})} (f_{p2})_{IR}^{(n)}$$

行列  $ACOG$ ,  $ACOG1$  の他の要素は次式で与えられる。

I および J が奇数の場合,

$$ACOG(I, J) = A_{\frac{1}{2}(I+1)\frac{1}{2}(J+1)} + \frac{\Delta\tau}{2} B_{\frac{1}{2}(I+1)\frac{1}{2}(J+1)}$$

$$ACOG(I, J) = A_{\frac{1}{2}(I+1)\frac{1}{2}(J+1)} - \frac{\Delta\tau}{2} B_{\frac{1}{2}(I+1)\frac{1}{2}(J+1)}$$

I が奇数, J が偶数の場合

$$ACOG(I, J) = \frac{\Delta\tau}{2} C_{\frac{1}{2}(I+1)\frac{J}{2}}, \quad ACOG1(I, J) = -\frac{\Delta\tau}{2} C_{\frac{1}{2}(I+1)\frac{J}{2}}$$

I が偶数, J が奇数の場合

$$ACOG(I, J) = ACOG1(I, J) = 0$$

I, J ともに偶数の場合

$$ACOG(I, J) = A_{\frac{I}{2}, \frac{J}{2}} + \frac{\Delta T}{2} B1_{\frac{I}{2}, \frac{J}{2}}$$

$$ACOG1(I, J) = A_{\frac{I}{2}, \frac{J}{2}} - \frac{\Delta T}{2} B1_{\frac{I}{2}, \frac{J}{2}}$$

となる。さらに,

$$BT = (0, 0, \dots, 0, B2TCO^{(n^{**})}, B2TCH_4^{(n^{**})})^T$$

$$BS = (B2SCO^{(n^{**})}, B2SCH_4^{(n^{**})}, 0, 0, \dots, 0)^T$$

$$X^{(n+1)} = (X_{CO1}^{(n+1)}, X_{CH_41}^{(n+1)}, X_{CO2}^{(n+1)}, X_{CH_42}^{(n+1)}, \dots, X_{COIR}^{(n+1)}, X_{CH_4IR}^{(n+1)})^T$$

$$X^{(n^{**})} = (X_{CO1}^{(n^{**})}, X_{CH_41}^{(n^{**})}, X_{CO2}^{(n^{**})}, X_{CH_42}^{(n^{**})}, \dots, X_{COIR}^{(n^{**})}, X_{CH_4IR}^{(n^{**})})^T$$

である。

行列  $ACOG$  は block diagonal 行列で, 中および  $\theta$  の場合と同じく, 各要素に対する小行列から (3-22) 式のように構成される。(3-22) 式を解くのに用いた方法は, Appendix A に示す。

$$\begin{array}{c}
 \left[ \begin{array}{cc}
 \begin{array}{ccc} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{array} & 0 \\
 0 & \begin{array}{ccc} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{array}
 \end{array} \right]
 \begin{array}{c}
 X_{CO1}^{(n+1)} \\
 X_{CH_41}^{(n+1)} \\
 \vdots \\
 X_{COIR}^{(n+1)} \\
 X_{CH_4IR}^{(n+1)}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \\
 \vdots \\
 \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \quad (3-22)
 \end{array}$$

$\text{ACOG} \qquad \qquad \qquad X^{(n+1)} \qquad \qquad \qquad \text{FCOG}$

### 第3節 “Upwind scheme”に導く重み関数

この節では、本研究に用いた内挿関数および重み関数について述べる。非定常一次元問題 (Table 3-2, (3-3)式) について、重み関数の取り方の効果を考察する。

#### 3-1 対称および非対称重み関数

放物型PDEの数値計算 (特に差分法) を扱う流体力学の分野では、流移項と粘性項が比較できる大きさを持つ場合、空間の格子間隔の取り方によって、解の不安定性 (特に振動) が起こりやういことが古くから知られている。(たとえば、Richtmyer, 1963<sup>(16)</sup>, Lilly, 1964<sup>(17)</sup> など)。いま例として次のような定常一次元問題を考える。

$$u \frac{\partial c}{\partial x} - K \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (3-23)$$

ここで、 $c$  はたとえば流速、濃度などを示し、 $u$  は流速、 $K$  は渦動粘性係数

(eddy viscosity)あるいは渦拡散係数(eddy diffusivity)とする。

(3-23)式を物質の拡散問題とすると, 移流項と拡散項の相対的な大きさを比較する無次元量としてペクレ数(Peclet number)が普通に与えられる。いま, 局所ペクレ数(local Peclet number)  $Pe$  を次式で定義する。

$$\text{local } Pe = \frac{u \Delta x}{K} \quad (3-24)$$

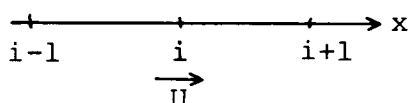
ただし,  $\Delta x$  は格子のサイズである。  $Pe$  数が大きければ, 移流項が拡散項に対して優越していることになる。

さて, 先に述べたように, FDM (有限差分法) においてペクレ数が大きな場合に, 移流項と拡散項の両方に中心差分(central difference)を用いると, 解に振動がおこることが発見された。<sup>(16),(17)など</sup> その解決法として, 移流項に対していわゆる風上差分(Upwind scheme)の使用が提案され, この問題は<sup>(16),(17),(20),(21)など</sup>一応克服された。また, Spalding (1972)<sup>(18)</sup>, Runchal (1972)<sup>(19)</sup>によって, 小さい  $Pe$  数での中心差分の精度の良さと, 大きい  $Pe$  数での風上差分の安定性をかねてなえ, 幅広い  $Pe$  数範囲で精度の良いスキーム(ただし一次元問題に対する)と

いうのが考えられたりして現在に至っている。移流項の風上差分を

Fig. 3-2 に示す。

ところで, FEMでも同じ問題が起こっており, それに対して二つの方向が考えられている。



Upwind difference

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_i = \frac{1}{\Delta x} (\phi_i - \phi_{i-1}) \quad \text{for } U > 0$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_i = \frac{1}{\Delta x} (\phi_{i-1} - \phi_i) \quad \text{for } U < 0$$

cf. Central difference

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_i = \frac{1}{2\Delta x} (\phi_{i+1} - \phi_{i-1}) \quad \text{or}$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_i = \frac{1}{\Delta x} (\phi_{i+1/2} - \phi_{i-1/2})$$

Fig.3-2. Upwind difference for convective term.

(i) 一つは、松田 (1978)<sup>(1),(2)</sup> によって用いられたもので、次のようにまとめられる。人工拡散（あるいは人工粘性）項をもとの式につけ加え、その拡散係数自身、およびその他いくつかの人工的な係数をパラメータとしてスキームに導入する。誤差をフーリエ級数に展開し、スキームにともなう誤差の増幅係数および解の位相を、これらのパラメータと時間幅 ( $\Delta t$ ) および空間幅 ( $\Delta x$ ) の項で表現する。解析解の求まっている問題に適用し、適当な  $\Delta t$ ,  $\Delta x$  に対して解析解の位相および誤差の増幅係数（解析解の場合、普通は1と考えられる。たとえば、これは初期分布に何か誤差があると仮定して、その誤差が時間とともに増えも減りもしないことを意味する）を求めたあと、スキームによる誤差の増幅係数および解の位相が、解析解のそれにできるだけ近くなるようにパラメータの組を決める。

上の過程で、増幅係数が1か、それよりも小さくなるようにパラメータ値を決めるということにより、スキームによる時間につれての解の安定性が保証されている。さて、このことが定常状態において解が空間変数に関して振動しないということとどう結びついているのかははっきりしないが、松田の結果<sup>(1)</sup>によれば、レイノルズ数1000でもうまく解が求まっている（何スタッフか後の定常状態に到るまで）。ただ、このレイノルズ数がメッシュサイズを代表長とした local Re 数かどうかは明らかでない。また、導入されたパラメータ値は、用いられる  $\Delta t$ ,  $\Delta x$  に depend する。

(ii) 二つめは、Christie ら (1976)<sup>(22)</sup>, Heinrich ら (1977)<sup>(23)</sup>, Heinrich & Zienkiewicz (1977)<sup>(24)</sup> が開発したもので、非対称重み関数を用いて、FDM の Upwind scheme を用いたのと同じ効果を出そうとするものである。

本研究では、この(ii)の非対称重み関数を用いる。Christie ら (1976)<sup>(22)</sup>, Heinrich ら (1977)<sup>(23)</sup> は (3-23) 式の一次元問題（領域  $0 \leq x \leq 1$ , 境界条件  $C=1$  at  $x=0$ ,  $C=0$  at  $x=1$ ）で、内挿関数に線形の対称関数、重み関数に折線の非対称関数（Christie ら, 1976）あるいは二次の非対称関数（Heinrich ら, 1977）を用いて、FEM 方程式（差分方程式）を導き、この差分方程式の厳密解の形から

解が振動しない条件を求めた。その結果は、Heinrichら(1977)<sup>(23)</sup>の重み関数について次のようである。“upwinding”の程度を決めるパラメータ $\alpha$ (3-26式参照)と $Pe = \frac{u\Delta t}{K}$ について、

$$(a) \text{ For } \alpha = 0, \quad Pe < 2$$

$$(b) \text{ For } Pe \geq 2, \quad 1 > \alpha \geq 1 - \frac{2}{Pe}$$

$$(c) \alpha = 1 \quad (\text{unconditionally stable})$$

のいずれかが成立すれば、解の振動は起こらない。(a)の $\alpha = 0$ は、後出の(3-26)式からわかるように、重み関数にも内挿関数と同じく線形の対称関数を用いる普通の場合を意味する。また(c)は、無条件に安定な場合で、FDMで移流項に風上差分を用いたことに相当する。また、Christieら(1976)は、数値解の誤差を最小にするような最適 $\alpha$ 値が存在すること、および、それが次式で与えられることを示した。

$$\alpha = \left( \coth \frac{Pe}{2} \right) - \frac{2}{Pe}$$

定常二次元問題に対しても、Heinrichら(1977)<sup>(23)</sup>、Heinrich & Zienkiewicz(1977)<sup>(24)</sup>は、四辺形の要素分割に対して、一次元問題で用いた内挿関数、重み関数からLagrange型の内挿関数、重み関数を構成して解の振動をうまく抑えた。次に具体的に用いた内挿関数、重み関数を示す。

### 3-1-1 内挿関数 (Interpolation function)

内挿関数(あるいは形状関数)の取り方はいろいろ考えられるが、ここでは最も簡単で、かつ最もよく使われる線形一次式を用いる。要素Eに対する局所内挿関数(local interpolation function)、 $\psi_{\phi N}^{(e)}$ 、 $\psi_{\theta N}^{(e)}$ 、 $\psi_{\rho N}^{(e)}$ は次の形を持つ。

$$\psi_{\phi 1}^{(e)} = 1 - \frac{x}{\Delta \phi}, \quad \psi_{\phi 2}^{(e)} = \frac{x}{\Delta \phi}, \quad \text{for } 0 \leq x \leq \Delta \phi$$

$$\psi_{\phi 1}^{(e)} = 1 - \frac{x}{\Delta \phi}, \quad \psi_{\phi 2}^{(e)} = \frac{x}{\Delta \phi}, \quad \text{for } 0 \leq x \leq \Delta \phi \quad (3-25)$$

$$\psi_{\rho 1}^{(e)} = 1 - \frac{x}{\Delta \rho}, \quad \psi_{\rho 2}^{(e)} = \frac{x}{\Delta \rho}, \quad \text{for } 0 \leq x \leq \Delta \rho$$

Fig. 3-3 に、これらの関数をグローバルな内挿関数とともに図示する。

### 3-1-2 重み関数 (Weighting function)

Galerkin 法では、重み関数は内挿関数と同じにとられるが、ここでは、ローカル Pe 数が大きい場合に代えて、二次非対称関数にもなり得るように定式化する。次のようである。

$$W_{\phi 1}^{(e)} = \left(1 - \frac{x}{\Delta \phi}\right) + \frac{3\alpha}{\Delta \phi^2} (x^2 - \Delta \phi \cdot x), \quad W_{\phi 2}^{(e)} = \frac{x}{\Delta \phi} - \frac{3\alpha}{\Delta \phi^2} (x^2 - \Delta \phi \cdot x)$$

$$W_{\theta 1}^{(e)} = \left(1 - \frac{x}{\Delta \theta}\right) + \frac{3\alpha}{\Delta \theta^2} (x^2 - \Delta \theta \cdot x), \quad W_{\theta 2}^{(e)} = \frac{x}{\Delta \theta} - \frac{3\alpha}{\Delta \theta^2} (x^2 - \Delta \theta \cdot x)$$

$$W_{\rho 1}^{(e)} = \left(1 - \frac{x}{\Delta \rho}\right) + \frac{3\alpha}{\Delta \rho^2} (x^2 - \Delta \rho \cdot x), \quad W_{\rho 2}^{(e)} = \frac{x}{\Delta \rho} - \frac{3\alpha}{\Delta \rho^2} (x^2 - \Delta \rho \cdot x)$$

$\alpha = 0$  ; "Central difference scheme"

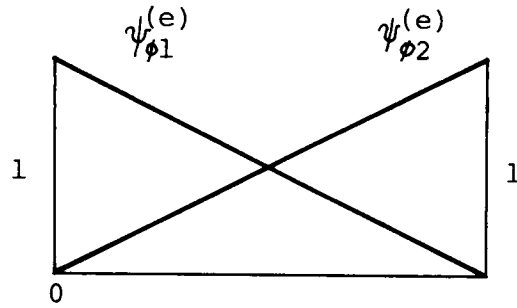
$\alpha = 1$  ; for  $u > 0$  } "upwind scheme" (3-26)  
 $\alpha = -1$  ; for  $u < 0$  }

これらの関数とグローバルな重み関数を Fig. 3-3 に示す。

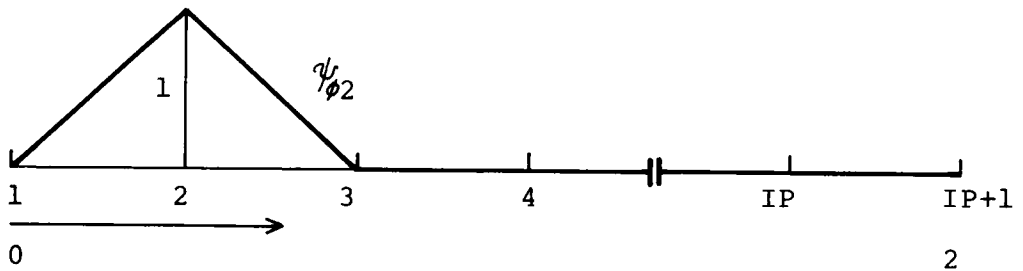
### 3-2 線形重み関数 (Linear symmetric weighting function, LW) を用いての計算結果と、二次非対称重み関数 (Quadratic asymmetric weighting function, AQW) を用いての計算結果の比較

計算する式を Table 3-3 に示す。これらの式は  $\rho$  方向に対するもので、

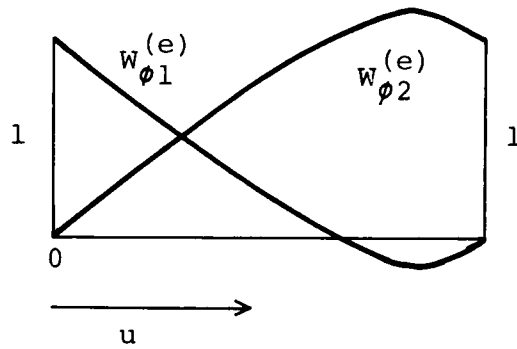




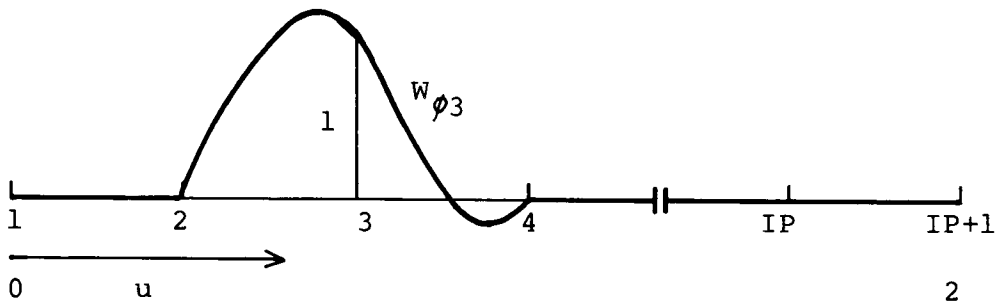
Local interpolation function(linear)



Global interpolation function(linear)



Local weighting function(asymmetric quadratic)



Global weighting function(asymmetric quadratic)

Fig.3-3. Interpolation and weighting function.

Table 3-2 と Table 2-15 からとられた。変化する地形および圈界面高度の影響は、終りの二つの計算例を除いて、含まれていない。

Table 3-3. Equations for one-dimensional calculation

$$\begin{cases} \frac{\partial x_{CO}}{\partial \tau} + f_{p1} \frac{\partial x_{CO}}{\partial \rho} + f_{p2} \frac{\partial^2 x_{CO}}{\partial \rho^2} + REAC1 \cdot x_{CO} + REAC2 \cdot x_{CH_4} = 0 \\ \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \tau} + f_{p1} \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \rho} + f_{p2} \frac{\partial^2 x_{CH_4}}{\partial \rho^2} + REAC3 \cdot x_{CH_4} = 0 \end{cases}$$

$$0 \leq \rho \leq 1, \tau \geq 0.$$

Initial conditions

$$x_{CO}(\rho) = 1.0 \times 10^{-7}, \quad x_{CH_4}(\rho) = 1.5 \times 10^{-6}$$

for  $0 \leq \rho \leq 1$  at  $\tau = 0$

Bonudary conditions

$$-\frac{C \epsilon_p}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho} = \frac{k_1}{H_A} (C_{A,SE}^* - C x_A), \quad A = CO, CH_4$$

for sea surface ( $\rho=0$ )

$$-\frac{C \epsilon_p}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho} = k_s (C_{A,GR}^* - C x_A) + Q_A, \quad A = CO, CH_4$$

for ground surface ( $\rho=0$ )

$$w C x_A - \frac{C \epsilon_p}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho} = \left\{ w C x_A - \frac{C \epsilon_p}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right\}_{\text{at previous time step except w}}$$

for out-flow at tropopause ( $\rho=1$ )

$$w C x_A - \frac{C \epsilon_p}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho} = \left\{ w C x_{A,ST} - \frac{C \epsilon_p}{\Delta R} \frac{\partial x_A}{\partial \rho} \right\}_{\text{at previous time step except w}}$$

for in-flow at tropopause ( $\rho=1$ )

### 3-2-1 一次元計算に対する諸条件

鉛直方向 ( $y$  方向) のグリッドシステムは不等間隔の 8 層である。たとえば Fig. 3-4b にそのグリッドシステムを示す。温度の鉛直分布は次式であらわす。

$$T = 293 - 0.006 z \quad (^{\circ}\text{K}) \quad (3-27)$$

ここで、地表温度は  $293^{\circ}\text{K}$  で、気温減率は  $0.006^{\circ}\text{K}/\text{m}$  と仮定している。空気密度には (2-20) 式を用い、地表での密度は  $0.042 \text{ K mol}/\text{m}^3$  ( $0.252 \times 10^{20} \text{ molecules}/\text{cm}^3$ ) とする。 $0.042 \text{ K mol}/\text{m}^3$  は、ほぼ  $293^{\circ}\text{K}$ 、1 気圧での密度である。また、 $\text{NO}_x$  および  $\text{O}_3$  の鉛直分布は、2-4 で論じたものを用いる。

湿度の鉛直分布には二種類のプロファイルを用いる。一つは、地表から圏界面まで一様のモル分率  $0.006$  をとるもの (湿度タイプ 1)、第二は、次式でモル分率を与えるものである (湿度タイプ 2)。

$$(\text{H}_2\text{O}) = 6.11 \times 10^{\frac{7.5(T-273)}{T-35.7}} \times \frac{C_0}{1013} \times 0.5 \quad \text{mol fraction} \quad (3-28)$$

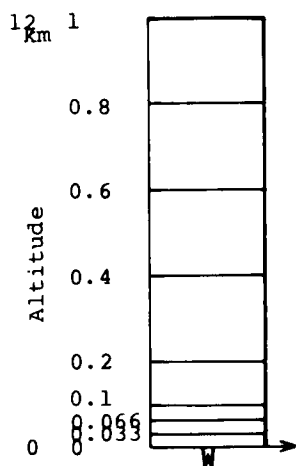
ここで、 $T$  は (3-27) 式で与え、 $C_0$  は  $0.042 \text{ K mol}/\text{m}^3$ 、 $0.5$  は相対湿度 50% を意味する。Fig. 3-4b, c に、これらの諸量の鉛直分布を示す。

### 3-2-2 三つのタイプの一次元風の場合に対応する計算

非対称の二次重み関数 (AQW) の効果を調べるために、まず、三つの基本タイプの風の場合について計算した。Fig. 3-4a にタイプ A, B, C の風の場合およびその他の計算条件を示す。

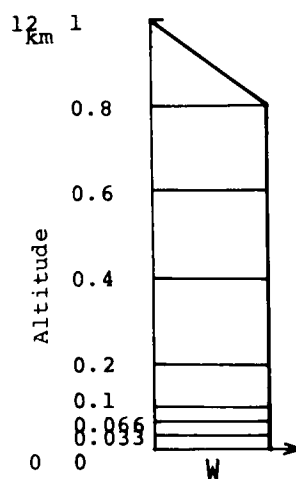
Type A は、すべての格子点で正の一定の風速とするものである。また、Type B は圏界面で風速を 0 とする以外は Type A と同じもの、Type C も同様に地表面と圏界面で風速を 0 とする他は、Type A と同じ風の場合を与えるものである。

Fig. 3-5, 3-7, 3-9 は、それぞれ Type A, B, C の風の場合を用いたときの局所 Pe 数と計算の安定性の関係を示す。すなわち LW (対称 1 次重み関数) を用



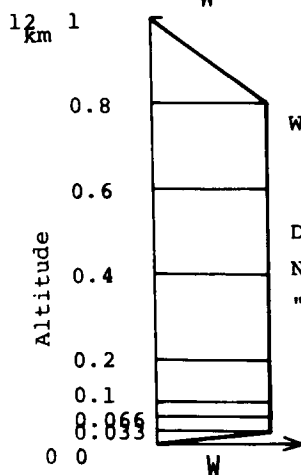
### WIND FIELD TYPE A

Wind ;  $W = \text{const. } 0.1, 0.2 \text{ or } 0.4 \text{ m/s.}$   
 $U = v = 1.5 \text{ m/s.}$  (These are used for estimation of  $k_1$ .)  
 Diffusivity ;  $E_p = \text{const. } 5, 20 \text{ or } 50 \text{ m}^2/\text{s.}$   
 $\text{NO}_x$  ; Vertical distribution for sea.  
 $\text{O}_3$  ; Vertical distribution for  $45^\circ\text{N.}$   
 $\text{H}_2\text{O}$  ; const.  $0.006 \text{ mol fraction.}$  - Humidity type 1.  
 Latitude ;  $45^\circ$ .  
 Source strength ;  $\text{CO} - 6.8 \times 10^{-13} \text{ kmol/m}^2\text{-s.}$   
 $\text{CH}_4 - 3.7 \times 10^{-12} \text{ kmol/m}^2\text{-s.}$



### WIND FIELD TYPE B

Wind ;  $W = \text{const., } 0.05, 0.1 \text{ or } 0.2 \text{ m/s}$  except at tropopause.  
 $W = 0 \text{ m/s}$  at tropopause.  
 Diffusivity ;  $E_p = \text{const., } 5 \text{ or } 10 \text{ m}^2/\text{s.}$   
 N.B. Other conditions are exactly the same with "TYPE A".



### WIND FIELD TYPE C

Wind ;  $W = \text{const., } 0.1 \text{ or } 1 \text{ m/s}$  except at Earth's surface and tropopause.  
 $W = 0 \text{ m/s}$  at Earth's surface and tropopause.  
 Diffusivity ;  $E_p = 5 \text{ m}^2/\text{s.}$   
 N.B. Other conditions are exactly the same with "TYPE A".

FIG.3-4A. WIND FIELD TYPES.

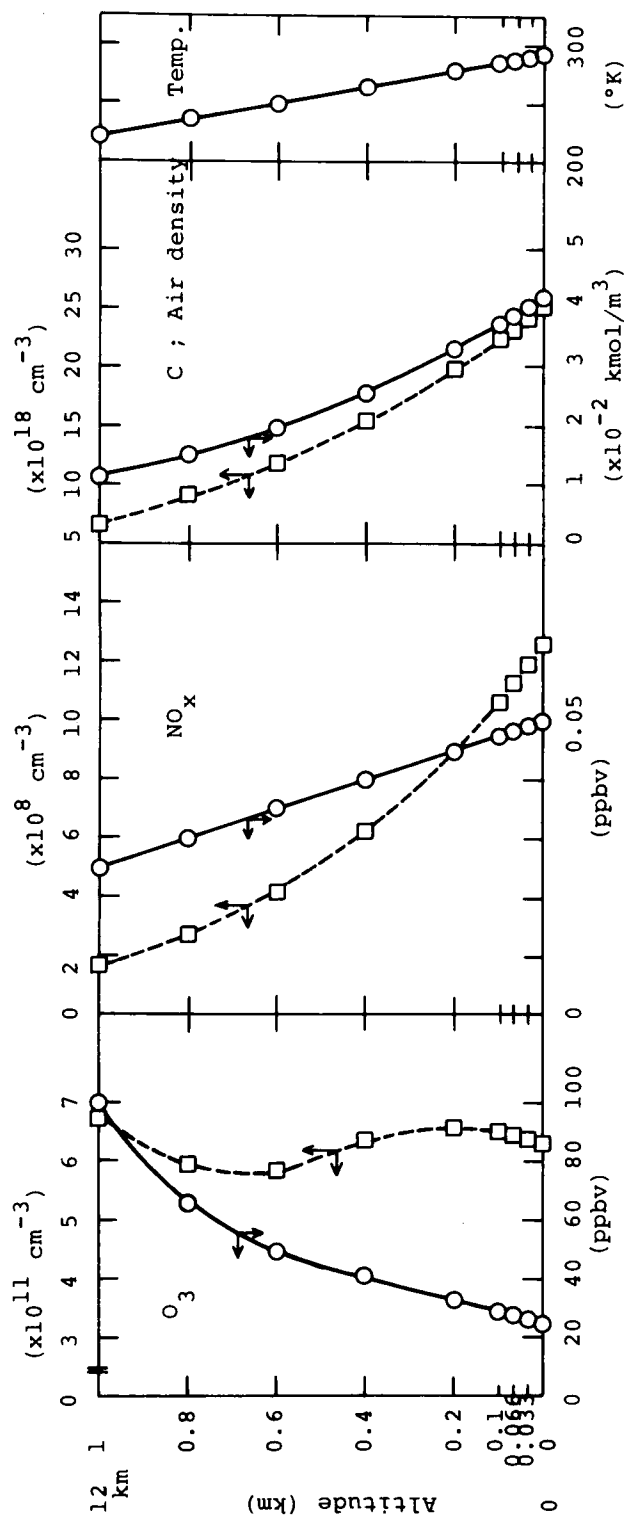


Fig. 3-4b. Vertical profiles of  $O_3$ ,  $NO_x$ , air density, and temperature used in one-dimensional calculation.

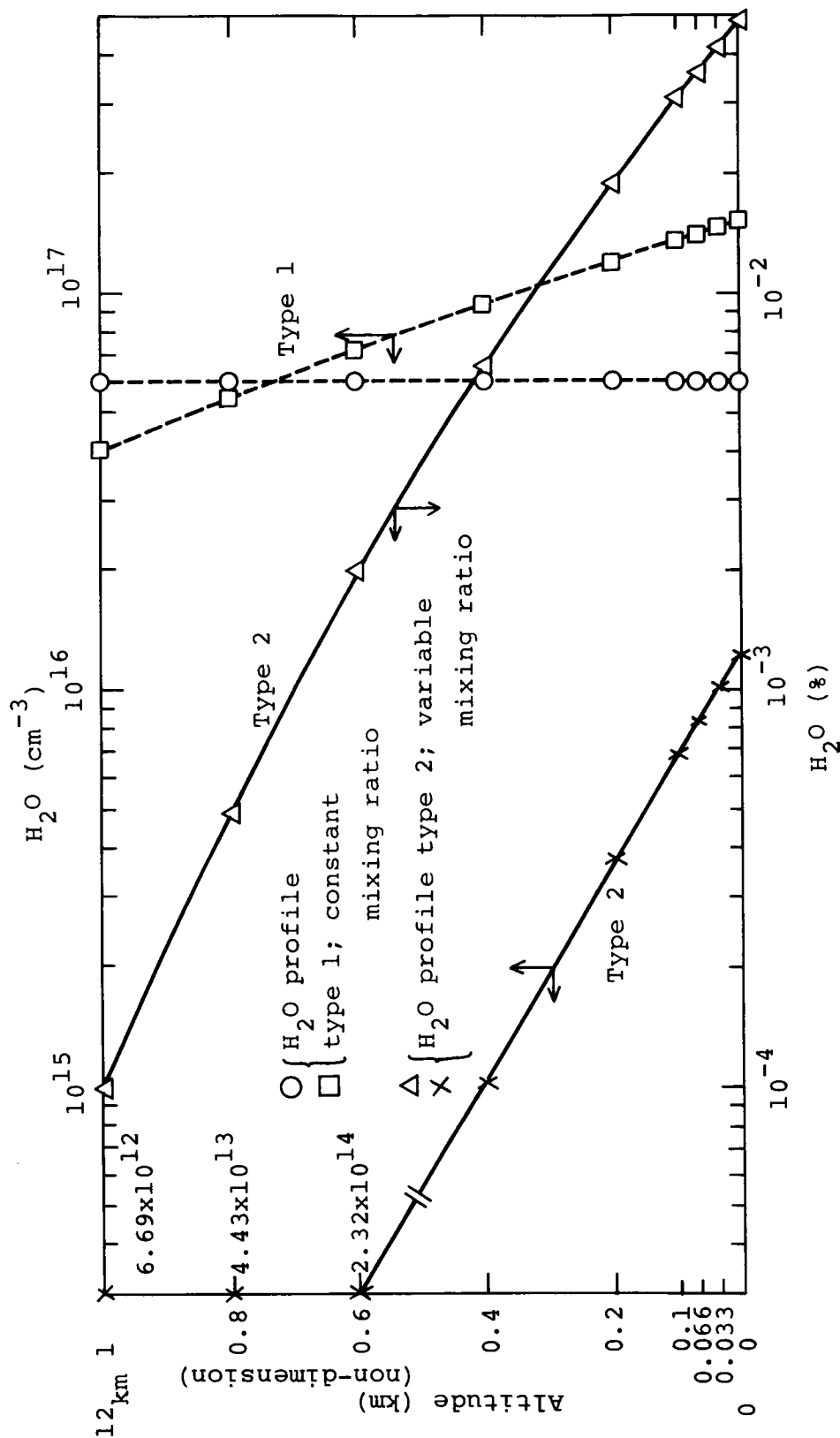


Fig.3-4c. H<sub>2</sub>O profiles, type 1 and type 2, used in one-dimensional calculation.

いたとき、 $AQW$  (非対称二次重み関数) を用いたときについて、局所  $Pe$  数の計算値に及ぼす影響を示している。図の計算値は、地表レベルの  $CO$  濃度の時間変化を示すものである。Fig. 3-5, 3-7, 3-9 より、以下のことが読みとれる。

- (i) 明らかに、Type A, B, C の条件のいずれの場合にも  $LW$  が用いられるならば、局所  $Pe$  数がある値以上で振動ははじまる。一方、 $AQW$  を用いたときは、いかなる場合も解の振動はおこらず、安定なスキームであることを示している。
- (ii) 振動をはじめる臨界の  $Pe$  数は、境界での風速に依存する。特に、強力な source term を持つ地表境界での風速の影響が強い。臨界の  $Pe$  数は、Type A, B (地表で鉛直風速がある値を持つ。) の場合、ほぼ 4 ~ 8 の間にあり、Type C (地表で風速 0 m/s) の場合、8 を越えるかに見える。
- (iii) Christie ら (1976)<sup>(22)</sup>, Heinrich ら (1971)<sup>(23)</sup>, Heinrich & Zienkiewicz (1977)<sup>(24)</sup> は、定常な式を解いて、解が空間的に振動する (local  $Pe$  が、ある値を越えれば) ことを示したが、Fig. 3-5, 3-7, 3-9 は非定常な問題においては解が時間的にも振動し、振幅が大きくなって発散傾向を見せることを示している。
- (iv) Fig. 3-5d は、 $LW$  を用いて解が振動をはじめる場合にも、拡散係数を大きくすることによって local  $Pe$  数を小さくすれば、振動がおさまることを示している。

また、Fig. 3-6, 3-8 は、それぞれ Fig. 3-5b (Type A の例) および Fig. 3-7c (Type B の例) に対応する計算について、計算の全領域 ( $0 \leq \rho \leq 1$ , 実際の領域は  $0 \leq x \leq 12 \text{ km}$ ) にわたる  $CO$  濃度分布の時間変化を示したものである。これらの図から、

- (v) 振動は最初、地表ではじまり、それが次第に上のレベルへ波及している。(ii) でも触れたように、これはソースの近傍で振動が最もおこりやすいことを暗示

する。

といえる。また、上端(圏界面)での境界条件の影響について、次のことが見られる。

(vi) Fig. 3-6, 3-8 で、上端(圏界面)での濃度はほぼ同じ値を示すが、地表面での濃度は Fig. 3-6 の場合減少し、Fig. 3-8 の場合、逆に増加する (Fig. 3-5b および Fig. 3-7c を比較)。このことから、圏界面での上向き風速  $0.2 \text{ m/s}$  というのは大きすぎる値ではあるが、成層圏へリークする量は直接地表濃度に影響を与えることになる。

### 3-2-3 変化する topography と tropopause height の効果を含む鉛直方向拡散方程式の計算例

Table 3-2 と Table 2-15 にあげられている  $\rho$  方向の方程式およびその境界条件を解いた。これらの式は、地形や圏界面が  $\phi$  や  $\theta$  の関数であることから生じる項を含んでいる。この計算に用いた風の場合やその他の計算条件は、計算結果とともに Fig. 3-10 にまとめる。計算条件の特徴は、人口密度の高い地域に相当するかなり強い CO 人工源を用いていることと、これまでの計算と異なる下向きの風の場合を使っているということである。Topography および tropopause height の特性値は次の通りである。

地球中心から地表までの距離

$$R_s = 394 \text{ m} + 6.371 \times 10^6 \text{ m}$$

地球中心から圏界面までの距離

$$R_T = 10300 \text{ m} + 6.371 \times 10^6 \text{ m}$$



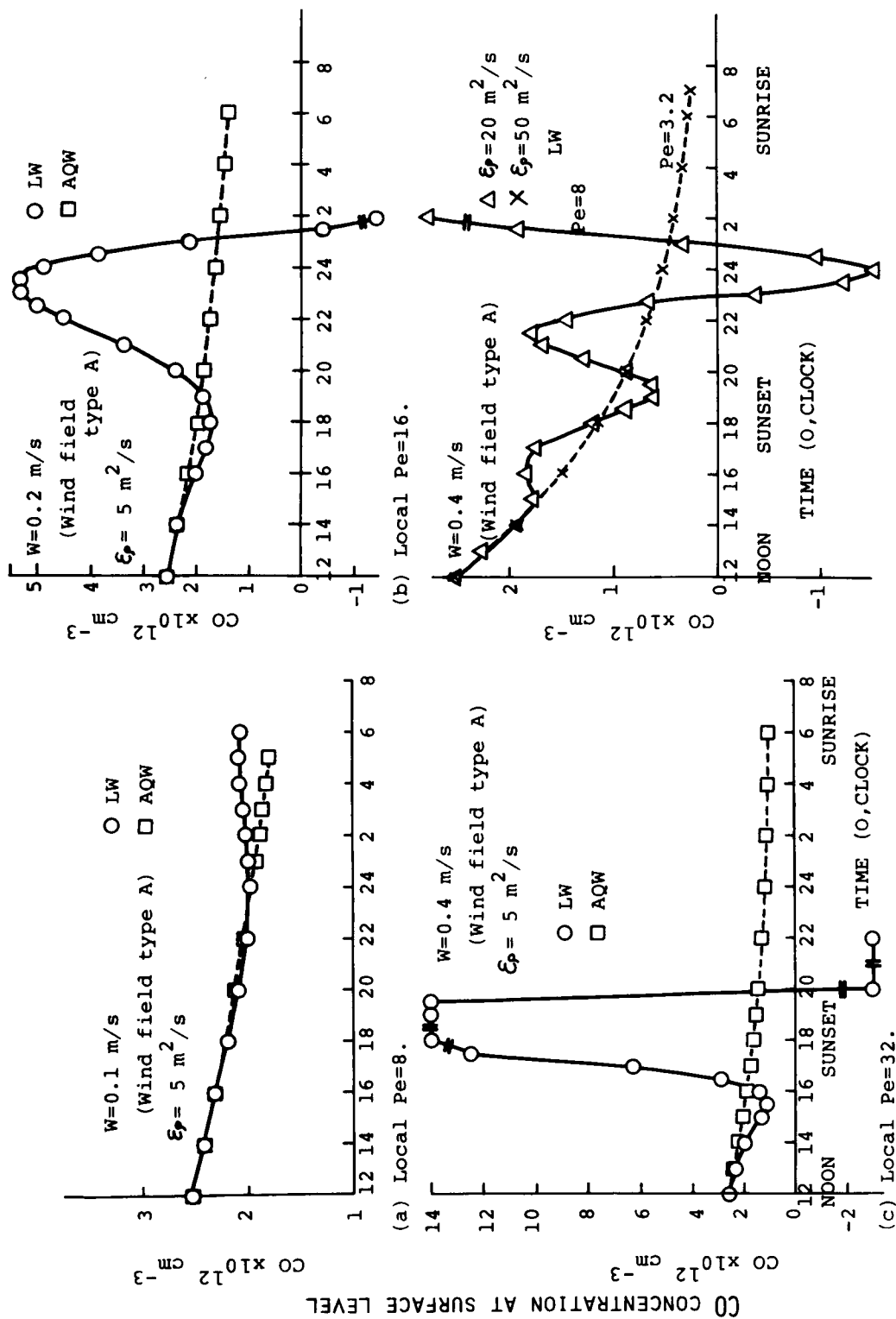


Fig.3-5. Effects of local  $Pe$  number and weighting functions on computational stability.  
 - Wind field type A -

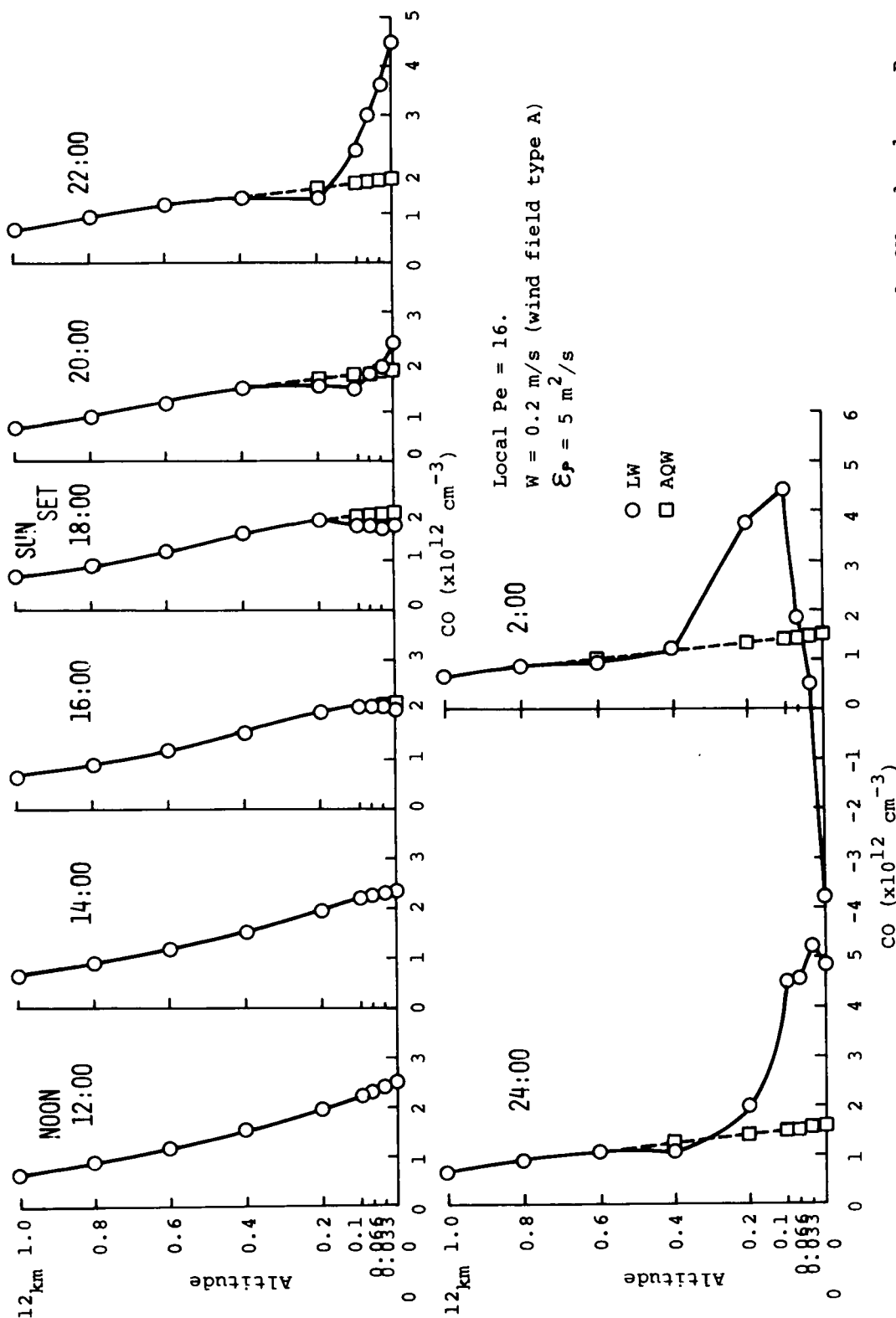


Fig.3-6. Time variation of CO vertical distributions calculated with LW and AQW under large  $Pe$ .

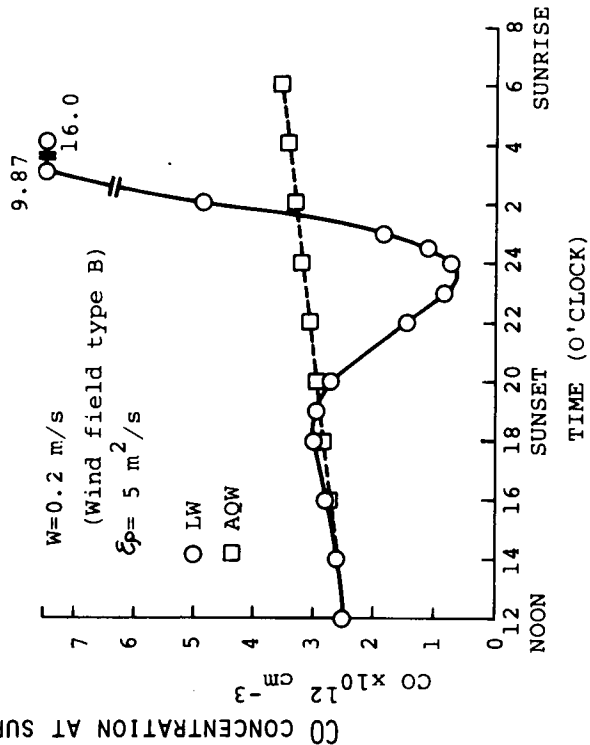
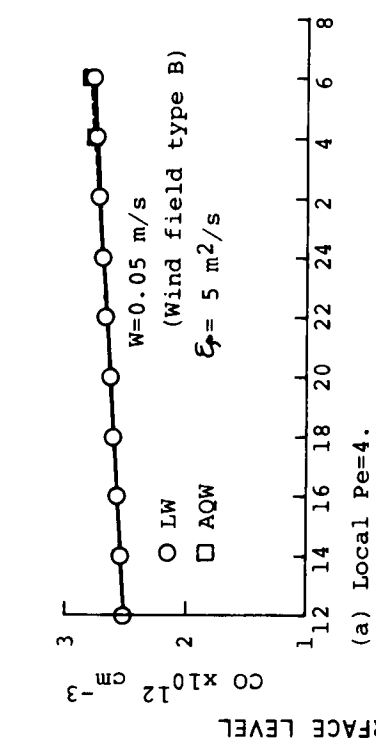
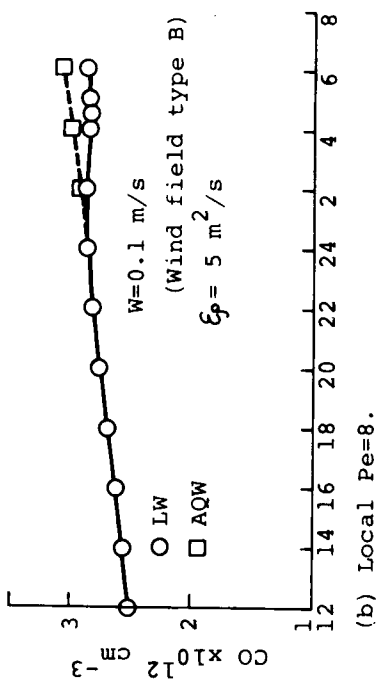


Fig.3-7. Effects of local Pe number and weighting functions on computational stability.

- Wind field type B -

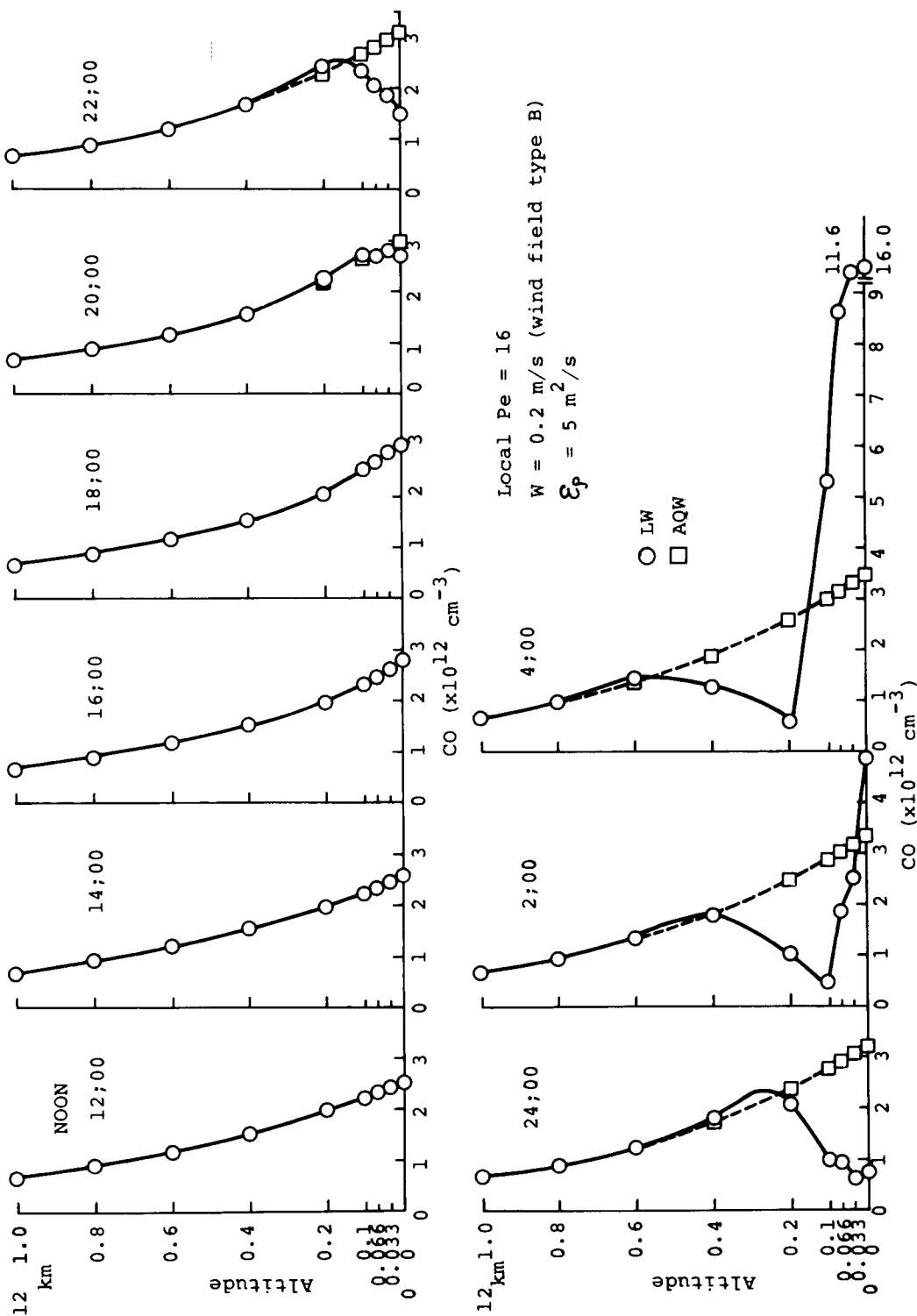
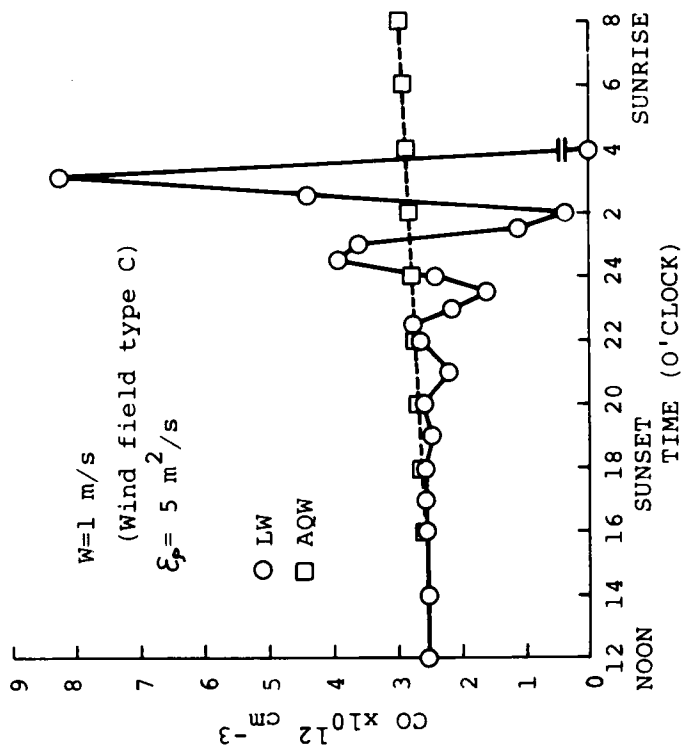
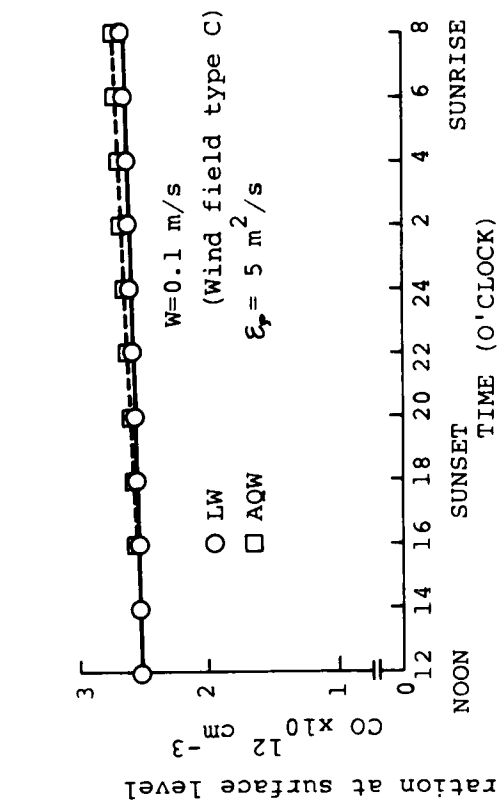


Fig.3-8. Time variation of CO vertical distributions calculated with LW and AQW under large  $Pe$ .



(a) Local Pe=8.



(b) Local Pe=80.

Fig.3-9. Effects of local Pe number and weighting functions on computational stability.  
- Wind field type C -

## 圍界面高度

$$\Delta R = 10300 \text{ m} - 394 \text{ m} = 9906 \text{ m}$$

$$\frac{\partial R_s}{\partial \phi} = 1180 \text{ m/rad.}, \quad \frac{\partial R_s}{\partial \theta} = -3707 \text{ m/rad.}$$

$$\frac{\partial R_T}{\partial \phi} = 0 \text{ m/rad.}, \quad \frac{\partial R_T}{\partial \theta} = -2292 \text{ m/rad.}$$

$$\frac{\partial \Delta R}{\partial \phi} = -1180 \text{ m/rad.}, \quad \frac{\partial \Delta R}{\partial \theta} = 1415 \text{ m/rad.}$$

また、地表レベルと圍界面レベルで、それぞれ計算点を囲む4点のCO, CH<sub>4</sub>濃度は、その初期値に保たれた。すなわち、(CO) =  $0.1 \times 10^{-6}$  (mol. frac.) となり、(CH<sub>4</sub>) =  $1.5 \times 10^{-6}$  (mol. frac.)

Fig. 3-10 に、CO 鉛直分布の時間変化を示す。図中、振動を起こしている計算値は、“down wind”スキームによって得られたものである。すなわち、上向き（正）の風に対して $\alpha = -1$ 、また、下向き（負）の風に対して $\alpha = 1$ とした重み関数によって得たものである。パラメータ $\alpha$ は、(3-26)式に用いられているものである。明らかに、このスキームはLW（線形対称関数、 $\alpha = 0$ ）を用いたときよりも悪い結果をもたらす。一方、“upwind”スキームをもたらすAQWは、良い結果を与える。

さて、下向きの流れ場、地表における小さい拡散係数および比較的大きな人工源が、地表での高い濃度と急激な減少をもたらしている。たとえば、Fig. 3-8 と Fig. 3-10 をくらべればよくわかる。

### 3-2-4 複雑な風の場合を用いた計算

複雑な風の場合（保存的ではないが）に対するAQWの効果を調べた。用いた風の場合とLWおよびAQWによる計算結果をFig. 3-11 に示す。LWによる結果は、16時間後（32ステップ後）に地表における濃度が振動を始める。AQWによるものは、そのような振動を示さない。AQWの場合に用いた“Upwind”パラメー

ター $\alpha$ の値をFig. 3-11に示す。 $\alpha$ の符号が要素番号6と7で異なるが、トラブルは起こっていない。

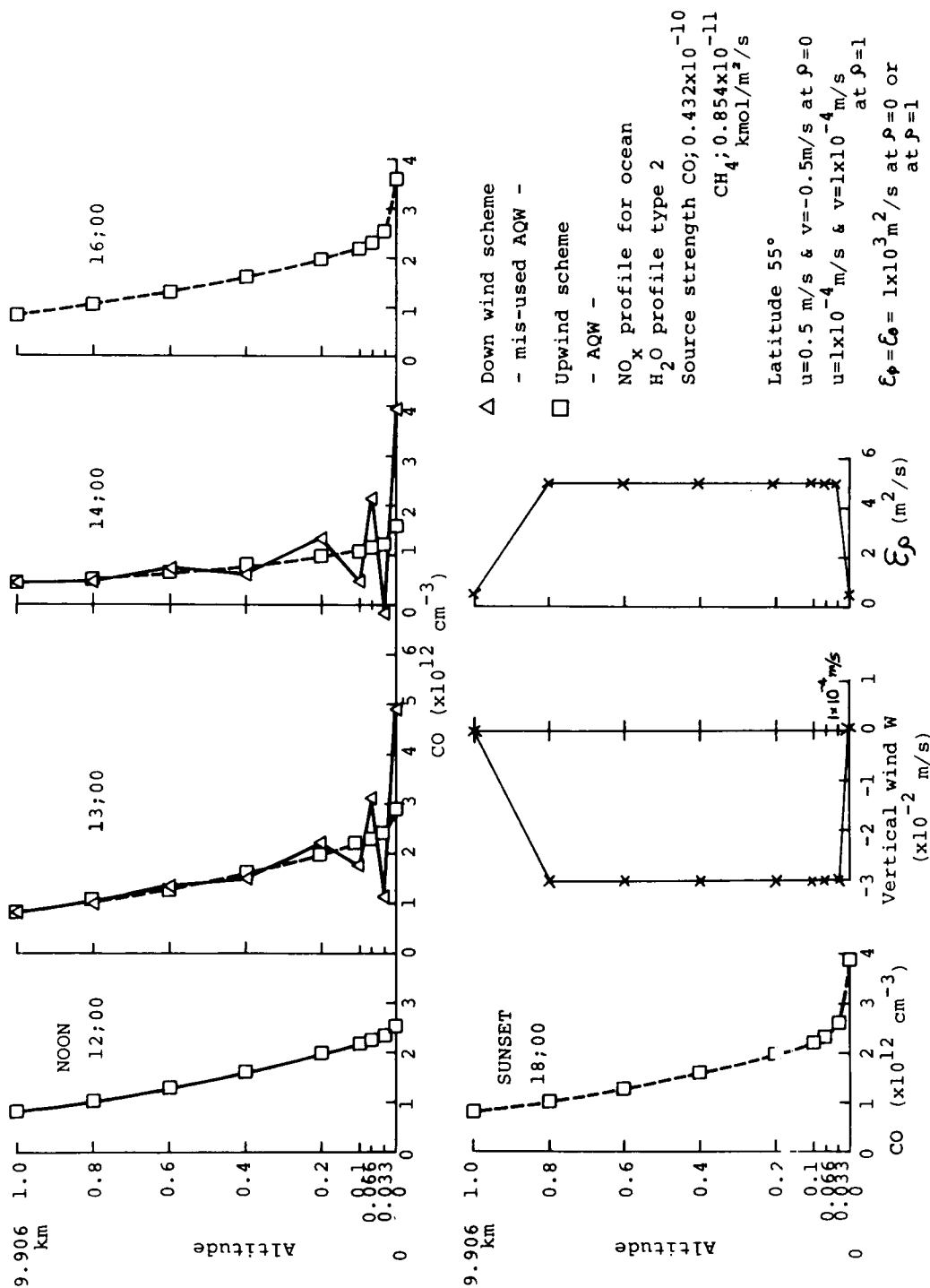


Fig.3-10. An example of calculated result by complete model including variable topography etc. And the effect of misused AQW and right AQW on CO vertical profile.



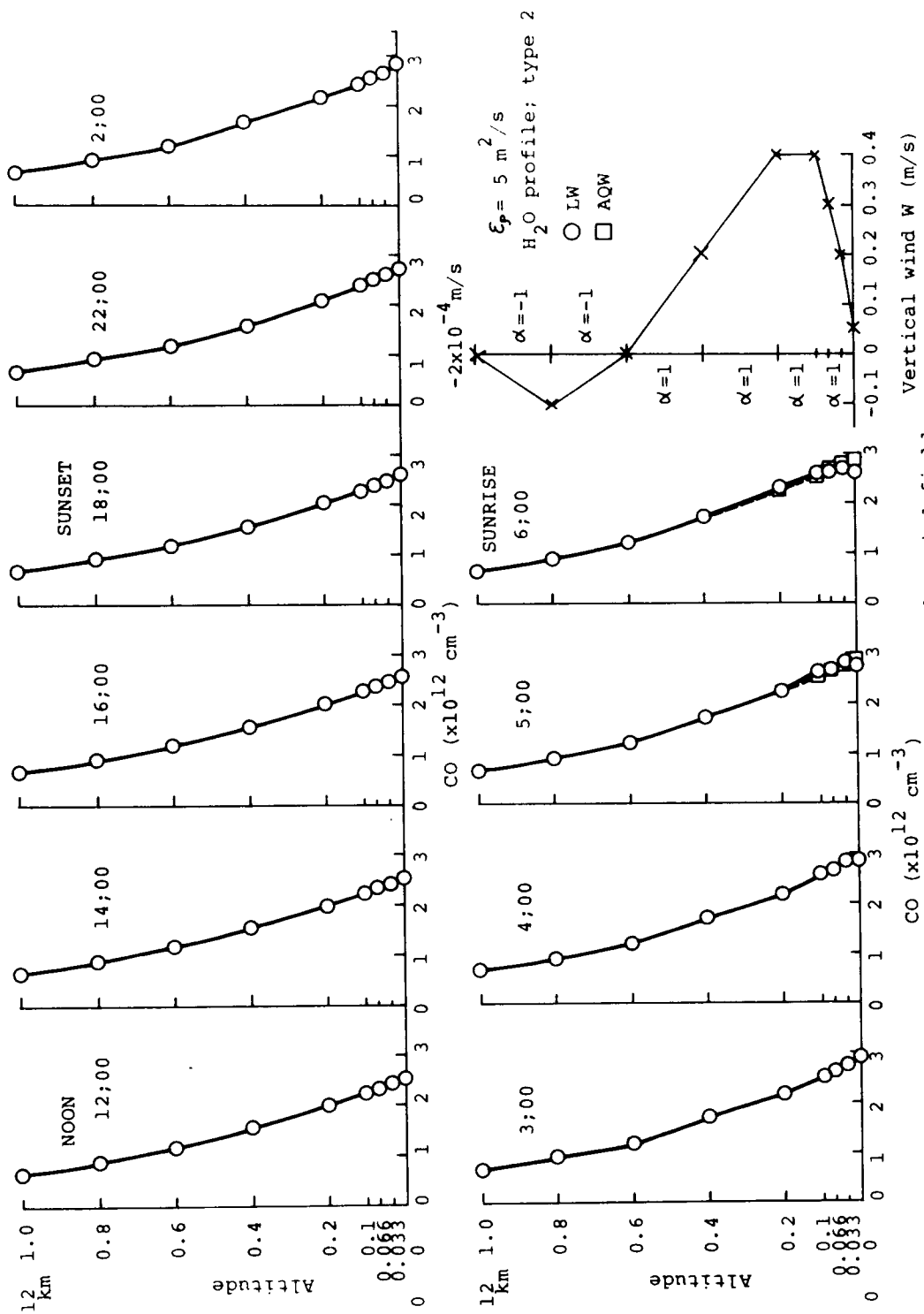


Fig.3-11. An example of calculated result with complex wind field.  
 - Effect of LW and AQW on CO profile -

### 第3章 参考文献

- (1) 松田安弘 (1978): 非構造問題に対する有限要素法, 日本材料学会, 第8回有限要素法講習会教材.
- (2) 松田安弘, 堀川明 (1978): 有限要素法による拡散・流動問題の解析, 第2報 前進型有限要素法による潮汐運動の解析, 日本機械学会誌.
- (3) Mitchell, A. R. (1969): Computational methods in Partial Differential Equations, John Wiley & Sons (1969).
- (4) Peaceman, D. W. and H. H. Rachford, Jr. (1955): The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations, J. Soc. Ind. Appl. Math., 3, 28-41.
- (5) Yanenko, N. N. (1971): The method of fractional steps, Springer.
- (6) Douglas Jr., J. and H. H. Rachford, Jr. (1956): On the numerical solution of heat conduction problems in two and three space variables, Trans. Amer. Math. Soc., 82, 421-439.
- (7) Reynolds, S. D., P. M. Roth and J. H. Seinfeld (1973): Mathematical modeling of photochemical air pollution - I. Atmos. Environ., 7, 1033-1061.
- (8) Peters, L. K. and A. A. Jouvanis (1978): A three-dimensional model of the transport and chemistry of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  in the troposphere - I. Model description and development, Submitted to Atmos. Environ.
- (9) 新開方夫 (1978): 数値解法による光化学スモッグの伝播過程に関する研究 - 反応項・移流項を含む三次元拡散方程式へのLOD法の適用 -, 京都大学工学部衛生工学科修士論文.
- (10) Oden, J. T., O. C. Zienkiewicz, R. H. Gallagher and C. Taylor (1974): Finite element methods in flow problems, VAH press, Huntsville, Alabama.

- (11) Chung, T. J. (1978): Finite element analysis in fluid dynamics. McGraw - Hill.
- (12) Douglas Jr., J. and T. Dupont (1971): Alternating - Direction Galerkin Methods on Rectangles, Numerical Solution of Partial Differential Equations - II SYNSPADE 1970 - Ed. B. Hubbard, 133 - 214, Academic Press.
- (13) Mitchell, A. R. and R. Wait (1977): The finite element method in partial differential equations, John Wiley.
- (14) Carmichael, G. R. (1978): The regional transport of  $SO_2$  and sulfate in the eastern United States, Ph. D. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Univ. of Kentucky.
- (15) Oden, J. T. (1972): Finite elements of nonlinear continua, McGraw - Hill, New York.
- (16) Richtmyer, R. D. (1963): A Survey of Difference Methods for non-Steady Fluid Dynamics, NCAR Technical Note 63-2, Boulder, Colorado.
- (17) Lilly, D. K. (1964): On the Computational Stability of Numerical Solutions of time-dependent non-linear geophysical fluid dynamic problems, U.S. Weather Bureau Monthly Weather Rev., 93, 11 - 26.
- (18) Spalding, D. B. (1972): A Novel Finite Difference Formulation for Differential Expressions Involving Both First and Second Derivatives, Int. J. Num. Meth. Engng., 4, 551-9.
- (19) Runchal, A. K. (1972): Convergence and Accuracy of Three Finite Difference Schemes for a Two-Dimensional Conduction and Convection Problem, Int. J. Num. Meth. Engng., 4, 541 - 550.
- (20) Gosman, A. D., W. M. Pun, A. K. Runchal, D. B. Spalding and

M. Wolfshtein (1969): Heat and mass transfer in recirculating flows, Academic Press.

- (21) Gupta, M.M. (1973): A novel finite difference formulation for differential equation involving both first and second derivatives, Int. J. Num. Meth. Engng., 4, 560-3.
- (22) Christie, I., D.F. Griffiths and A.R. Mitchell (1976): Finite element methods for second order differential equations with significant first derivatives, Int. J. Num. Meth. Engng., 10, 1389 - 1396.
- (23) Heinrich, J.C., P.S. Hgagkorn, O.C. Zienkiewicz and A.R. Mitchell (1977): An 'upwind' finite element scheme for two-dimensional convective transport equation, Int. J. Num. Meth. Engng, 11, 131 ~ 143.
- (24) Heinrich, J.C. and O.C. Zienkiewicz (1977): Quadratic finite element schemes for two-dimensional convective-transport problems, Int. J. Num. Meth. Engng, 11, 1831-44.
- (25) Zienkiewicz, O.C. (1971): The finite element method in engineering science, McGraw-Hill.

## 第4章 計算結果

### 第1節 CO-CH<sub>4</sub>反応モデル

第2章第2節で述べた反応モデルを用いて、フォルムアルデヒド (CH<sub>2</sub>O) に対する定常状態近似の効果および NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O などの濃度, 温度, 高度等の要因の結果に及ぼす影響を調べた。常微分-代数方程式系の数値計算には, BDF法 (Braytonら, 1972<sup>(1)</sup>) を用いた。

#### 1-1 CH<sub>2</sub>Oに対する定常状態近似の効果

第I編の第5章でも触れたように, 定常状態法は, 反応速度が生成速度にくらべてはるかに大きな物質に対して適用される。これまで反発的な遊離基に対してしばしば用いられ, 数値計算上の安定性を与えるという意味でも成果をあげてきた。本研究で提案した CO-CH<sub>4</sub>系モデルでも, すべての遊離基および CH<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に対して適用されている (本編第2章)。

CH<sub>2</sub>OはCH<sub>4</sub>のCOへの酸化プロセスにおいて中間生成物と考えられるものであるが, CH<sub>4</sub>-CO系の反応モデルにとって大変重要な種であるので, これに対する定常状態法適用の影響を, 適用した場合としない場合の二つの計算結果を比較することによって調べる。

二種類の計算について, 一つはCO, CH<sub>4</sub>以外のすべての種について定常状態法を適用するもの, もう一つはCO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O以外のすべての種について適用するものである。計算条件を下に記すが, 以後これを標準条件 (Standard conditions) として参照する。

#### 標準条件

太陽天頂角 75° (緯度 45° で, 春分 (秋分) 頃の日平均された太陽天頂角にほぼ等しい)

温度 293°K

空気密度  $2.52 \times 10^{19}$  molecules/cm<sup>3</sup> (温度 293°K, 気圧 1 気圧の密度に等しい。したがって高度 0 m に対応する)

$\text{NO}_x$	$1.26 \times 10^8 \text{ molecules/cm}^3$	(0.05 ppb)
$\text{O}_3$	$6.3 \times 10^{11} \text{ molecules/cm}^3$	(25 ppb)
$\text{H}_2\text{O}$	$1.22 \times 10^{16} \text{ molecules/cm}^3$	(0.048 %)

さて、上の条件を用いて計算開始後53 タイムステップ (11.6日) 後の結果を下に示す。

#### 初期値

$\text{CO}$   $2.52 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$  (0.1 ppm)

$\text{CH}_4$   $3.78 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^3$  (1.5 ppm)

$\text{CH}_2\text{O}$   $6.96 \times 10^9 \text{ molecules/cm}^3$  (0.28 ppb)

$\text{CH}_2\text{O}$  に定常状態を適用した場合 (11.6日後)

$\text{CO}$   $2.26 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$

$\text{CH}_4$   $3.77 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^3$

$\text{CH}_2\text{O}$   $7.20 \times 10^9 \text{ molecules/cm}^3$

$\text{CH}_2\text{O}$  を非定常とした場合 (11.6日後)

$\text{CO}$   $2.26 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$

$\text{CH}_4$   $3.77 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^3$

$\text{CH}_2\text{O}$   $7.19 \times 10^9 \text{ molecules/cm}^3$

この結果から、 $\text{CH}_2\text{O}$  に対する定常状態仮定は十分に合理的なものと考えられる。

1-2  $\text{CO}-\text{CH}_4$  反応モデルに含まれているすべての種の典型的濃度  
 “標準条件”を用いた計算で、開始2時間後における各物質の典型的な濃度を  
 Table 4-1aに示す。この“標準条件”におけるCOおよび $\text{CH}_4$ の減少速度と、  
 世界的な平均濃度と見なされている計算の初期値 (mixing ratio でCOが0.1  
 ppm,  $\text{CH}_4$ が1.5 ppm)より、両物質の滞留時間 (residence time)は次の  
 ように推定できる。

$$\tau_{CO} = 0.295 \text{ year}$$

$$\tau_{CH_4} = 9.79 \text{ year}$$

これらの値は、本編第2章第2節で述べた Weinstock & Niki (1972)<sup>(2)</sup> および Seiler (1974)<sup>(3)</sup> の指摘にも合致している。

Table 4-1a. Typical concentrations of all species calculated by CO-CH<sub>4</sub> chemistry model. - standard conditions -

CO	$2.5180 \times 10^{12*}$	CH <sub>3</sub> O	$1.18 \times 10^4$
CH <sub>4</sub>	$3.7799 \times 10^{13**}$	HO <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^8$
CH <sub>2</sub> O	$6.97 \times 10^9$	HCO	$1.87 \times 10^{-3}$
NO	$2.58 \times 10^8$	H	$5.68 \times 10^{-2}$
NO <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^9$	HNO <sub>2</sub>	$3.44 \times 10^3$
O <sub>3</sub>	$6.30 \times 10^{11}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$4.23 \times 10^{10}$
O( <sup>1</sup> D)	$8.71 \times 10^{-5}$	HNO <sub>3</sub>	$2.27 \times 10^{10}$
O( <sup>3</sup> P)	$5.17 \times 10$	NO <sub>3</sub>	$3.52 \times 10^6$
OH	$4.75 \times 10^5$	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1.49 \times 10^5$
CH <sub>3</sub>	$2.63 \times 10^{-1}$	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$4.57 \times 10^6$
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$4.23 \times 10^8$	Air density	$2.52 \times 10^{19}$

The units are cm<sup>-3</sup>.

\*,\*\* Only CO and CH<sub>4</sub> are calculated by the use of differential equations.

Initial values of CO and CH<sub>4</sub> are  $2.52 \times 10^{12}$  and  $3.78 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup> respectively.

次に、Table 4-1aのOHラジカル濃度について考える。この  $4.75 \times 10^5$  molecules/cm<sup>3</sup> という値は、中緯度地帯の春秋における日平均値として（地表での）、Fishman & Crutzen (1978 a<sup>(4)</sup>, b<sup>(5)</sup>) の計算値と適合しており、ほぼ合理的な値と考えることができる。OHラジカル濃度の実測は、Wangら(1975)<sup>(6)</sup>、

Table 4-1b. Contribution of various reactions included in CO-CH<sub>4</sub> chemistry model to OH generation and consumption

OH generation reactions	Reaction rate (cm <sup>-3</sup> sec <sup>-1</sup> )	Ratio of reaction rate*
$O(^1D)+H_2O \xrightarrow{2} 2OH$	$1.18 \times 10^4$	0.02
$HO_2+NO \xrightarrow{7} OH+NO_2$	$3.08 \times 10^5$	0.53
$HNO_2-h\nu \xrightarrow{11} OH+NO$	$2.45 \times 10^2$	$0.4 \times 10^{-3}$
$HNO_3+h\nu \xrightarrow{17} OH+NO_2$	$5.82 \times 10^3$	0.01
$HO_2+O_3 \xrightarrow{32} OH+2O_2$	$1.78 \times 10^5$	0.31
$H_2O_2-h\nu \xrightarrow{33} 2OH$	$7.61 \times 10^4$	0.13
Total	$5.80 \times 10^5$	1
OH consumption reactions	Reaction rate (cm <sup>-3</sup> sec <sup>-1</sup> )	Ratio of reaction rate*
$OH+NO \xrightarrow{9} HNO_2$	$2.45 \times 10^2$	$0.4 \times 10^{-3}$
$OH+NO_2 \xrightarrow{12} HNO_3$	$4.95 \times 10^3$	$0.9 \times 10^{-2}$
$CH_4+OH \xrightarrow{19} CH_3+H_2O$	$1.22 \times 10^5$	0.21
$CH_2O+OH \xrightarrow{25} HCO+H_2O$	$4.23 \times 10^4$	0.07
$CO+OH \xrightarrow{28} CO_2+H$	$3.93 \times 10^5$	0.68
$HO_2+OH \xrightarrow{29} H_2O+O_2$	$2.09 \times 10^3$	$0.4 \times 10^{-2}$
$2OH+M \xrightarrow{31} H_2O_2+M$	3.07	$0.5 \times 10^{-5}$
$H_2O_2+OH \xrightarrow{34} HO_2+H_2O$	$1.56 \times 10^4$	0.03
Total	$5.80 \times 10^5$	1

\* The ratios are calculated by dividing each reaction rate by total generation or consumption rate.



Perner, Ehhaltら(1976)<sup>(7)</sup>, Davis, Heapsら(1976)<sup>(8)</sup>によってなされているが, 測定地域は, 低緯度の北米大陸および西ヨーロッパなど, 比較的高濃度のOHが期待できる地帯に限られている。Fig. 4-5に彼らの結果を示す。測定法はすべてレーザー光(2820.6 Å)で励起されたOHラジカルが发出する蛍光(〜3095 Å)を測定するもので, 現在のところ $10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>程度が測定の限界と考えられている。<sup>(6), (7), (8)</sup>

さて, 次にモデル中の反応がOHの生成, 消滅に寄与している割合を検討する。標準条件の計算(Table 4-3のstandard problem)で2時間後の結果を用いて, Table 4-1bに示す。この結果から, OHラジカルの主な生成反応は反応7, 32, 33で

あり, この三つで全生成速度の97%を占めることがわかる。また, 主な消費反応は, 反応19, 25, 28で全消費速度の96%を占める。

次に, これらの寄与の日変化を調べた。計算条件は, 太陽天頂角に緯度40°における日変化(春分の日における)を取り入れた他は, 標準条件と全く同じものを用いた。Fig. 4-2とTable 4-2にOH生成および消費反応速度の日変化を示す。反応2は反応系全体の"initiator"であるので, 太陽高度が低く直接の寄与率が小さい場合を除くことはできない。一方, OHの消費に対しては反応19, 25, 28が常に重要である。Fig. 4-1はOHとHO<sub>2</sub>の時間変化である。

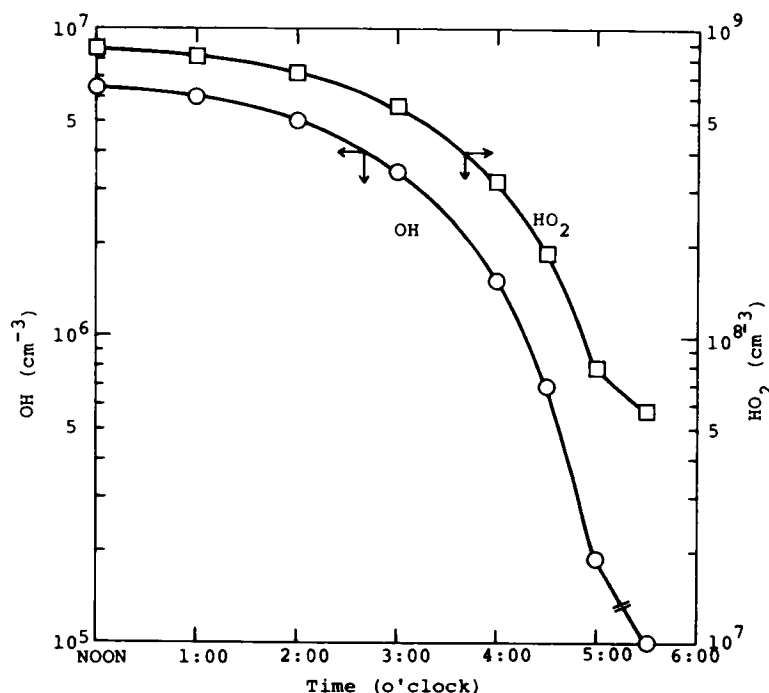


Fig.4-1. Diurnal variations of OH and HO<sub>2</sub> concentrations calculated by chemistry model of CO-CH<sub>4</sub> at latitude 40° in equinox.

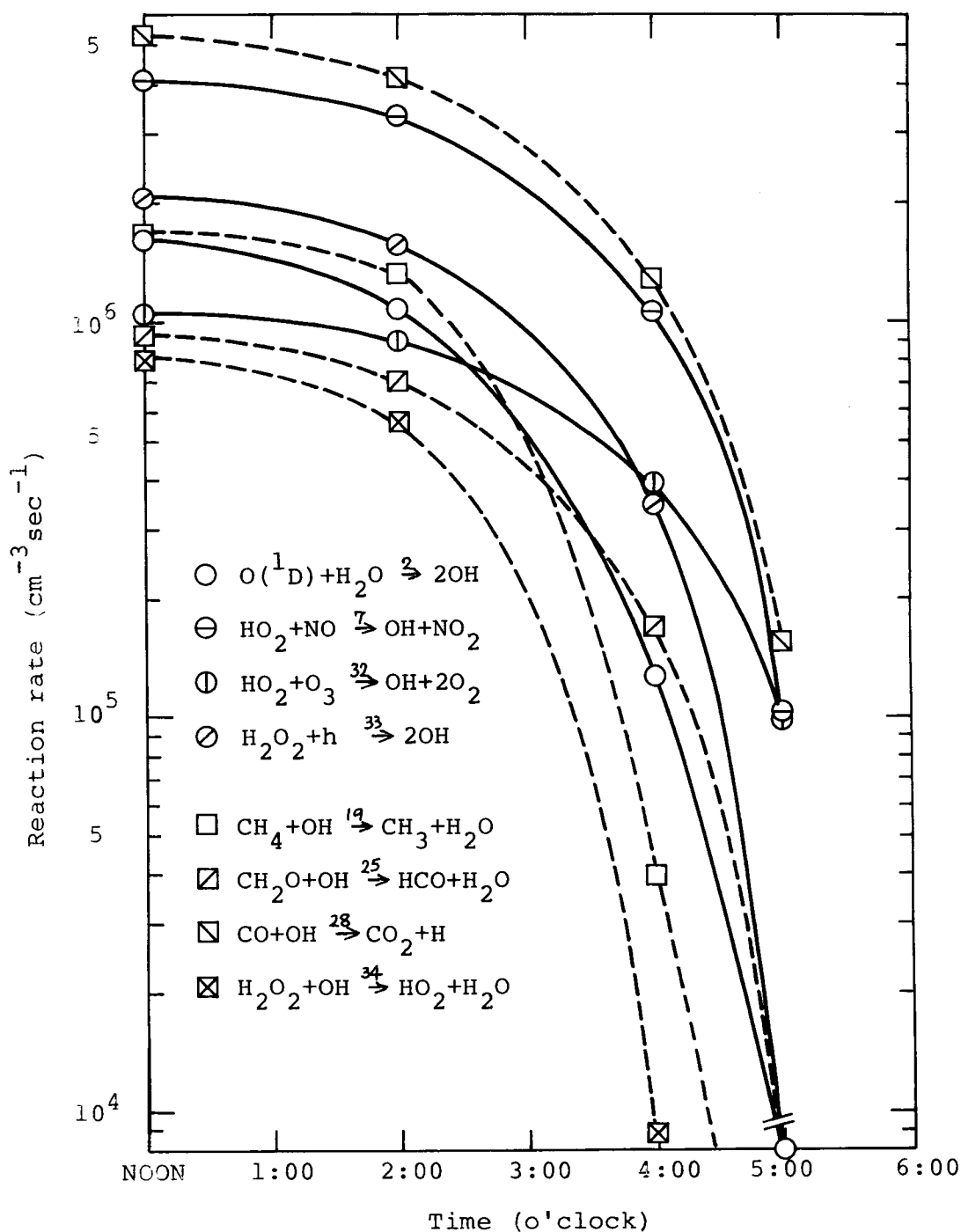


Fig.4-2. Diurnal variations of both generation and consumption rates of OH radical by various reactions at latitude  $40^\circ$  in equinox.

Table 4-2. Diurnal variations of rates of OH generation and consumption at latitude 40° in equinox.

OH generation							OH consumption							
Reaction NO.	2	7	11	17	32	33	9	12	19	25	28	29	31	34
NOON	1.61 x10 <sup>6</sup>	4.10 x10 <sup>6</sup>	7.53 x10 <sup>3</sup>	4.50 x10 <sup>4</sup>	1.04 x10 <sup>6</sup>	2.07 x10 <sup>6</sup>	7.53 x10 <sup>3</sup>	4.48 x10 <sup>4</sup>	1.65 x10 <sup>6</sup>	9.20 x10 <sup>5</sup>	5.30 x10 <sup>6</sup>	1.64 x10 <sup>5</sup>	5.59 x10 <sup>2</sup>	7.89 x10 <sup>5</sup>
	0.18	0.46	—	—	0.12	0.23	—	—	0.19	0.10	0.60	0.02	—	0.09
2;00 pm	1.08 x10 <sup>6</sup>	3.33 x10 <sup>6</sup>	5.67 x10 <sup>3</sup>	3.76 x10 <sup>4</sup>	8.92 x10 <sup>5</sup>	1.56 x10 <sup>6</sup>	5.69 x10 <sup>3</sup>	3.73 x10 <sup>4</sup>	1.31 x10 <sup>6</sup>	7.04 x10 <sup>5</sup>	4.18 x10 <sup>6</sup>	1.12 x10 <sup>5</sup>	3.54 x10 <sup>2</sup>	5.56 x10 <sup>5</sup>
	0.16	0.48	—	—	0.13	0.23	—	—	0.19	0.10	0.61	0.02	—	0.08
4;00 pm	1.26 x10 <sup>5</sup>	1.05 x10 <sup>6</sup>	1.22 x10 <sup>3</sup>	1.41 x10 <sup>4</sup>	3.93 x10 <sup>5</sup>	3.43 x10 <sup>5</sup>	1.22 x10 <sup>3</sup>	1.37 x10 <sup>5</sup>	3.95 x10 <sup>5</sup>	1.68 x10 <sup>5</sup>	1.25 x10 <sup>6</sup>	1.48 x10 <sup>4</sup>	3.20 x10 <sup>4</sup>	8.72 x10 <sup>4</sup>
	0.07	0.54	—	—	0.20	0.18	—	0.07	0.19	0.08	0.61	—	—	0.04
5;00 pm	1.09 x10 <sup>3</sup>	1.03 x10 <sup>5</sup>	5.98 x10	3.88 x10 <sup>3</sup>	9.76 x10 <sup>4</sup>	2.24 x10 <sup>4</sup>	5.98 x10	2.18 x10 <sup>3</sup>	4.90 x10 <sup>4</sup>	1.61 x10 <sup>4</sup>	1.55 x10 <sup>5</sup>	4.58 x10 <sup>2</sup>	0.49 x10 <sup>3</sup>	4.79 x10 <sup>3</sup>
	—	0.45	—	—	0.02	0.10	—	—	0.22	0.07	0.68	—	—	0.02

\* The units of upper row are  $\text{cm}^{-3}\text{sec}^{-1}$ .

\*\* Lower row presents ratios.

— too small

### 1-3 反応モデルの計算結果に影響を及ぼすいくつかの要因

#### 1-3-1 湿度

Fig. 4-2 と Table 4-2 に示されているように、太陽高度が高い時、反応2を通じて  $H_2O$  濃度は  $OH$  ラジカル濃度に影響を与える。Fig. 4-3 に  $H_2O$  濃度を変えた時の  $OH$  濃度の変化を示す。標準条件で用いられている  $H_2O$  濃度 ( $1.22 \times 10^{16}$  molecules/cm<sup>3</sup>, 293°K/atm で相対湿度 50%) を 1 とし、 $H_2O$  濃度を  $1/10$  および 2 倍と

したときの  $OH$  である。図より、 $H_2O$  を 2 倍にしたとき  $OH$  濃度は 14% 増加、また  $1/10$  としたとき 19% 減となることを読みとれる。この計算で用いられている太陽の天頂角  $75^\circ$  は、ほぼ緯度  $45^\circ$  での日平均値(春、秋分点における)であるから、高緯度地帯 ( $> 45^\circ$ ) ではさらに  $H_2O$  濃度の影響は小さい。

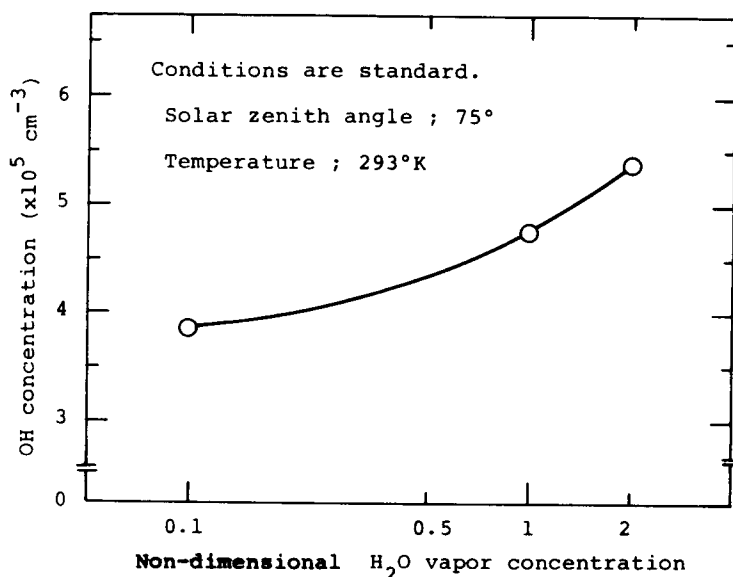


Fig. 4-3. Effect of  $H_2O$  vapor concentration on  $OH$  conc.

calculated by  $CO-CH_4$  chemistry model at the time after two hours' simulation.  $H_2O$  vapor conc. is normalized by  $1.22 \times 10^{16}$  (cm<sup>-3</sup>), which corresponds to r.h. 50% at 1 atm. and 293°K.

#### 1-3-2 $O_3$ 濃度

$O_3$  濃度は、Fig. 2-6 のモデル構造からもわかる通り、システム外から与えられる入力で、反応1および続いておこる反応2を通じて  $OH$  濃度に影響を与える。 $O_3$  濃度の  $OH$  濃度にも及ぼす影響を調べるため、二つの計算を行った。一つは、標準条件で ( $NO_x$ ) = 0.05 ppb, ( $O_3$ ) = 25 ppb, 一つは、 $O_3$  濃度だけを

100 ppb としたものである。結果を Fig. 4-4 と、下の表に示す。

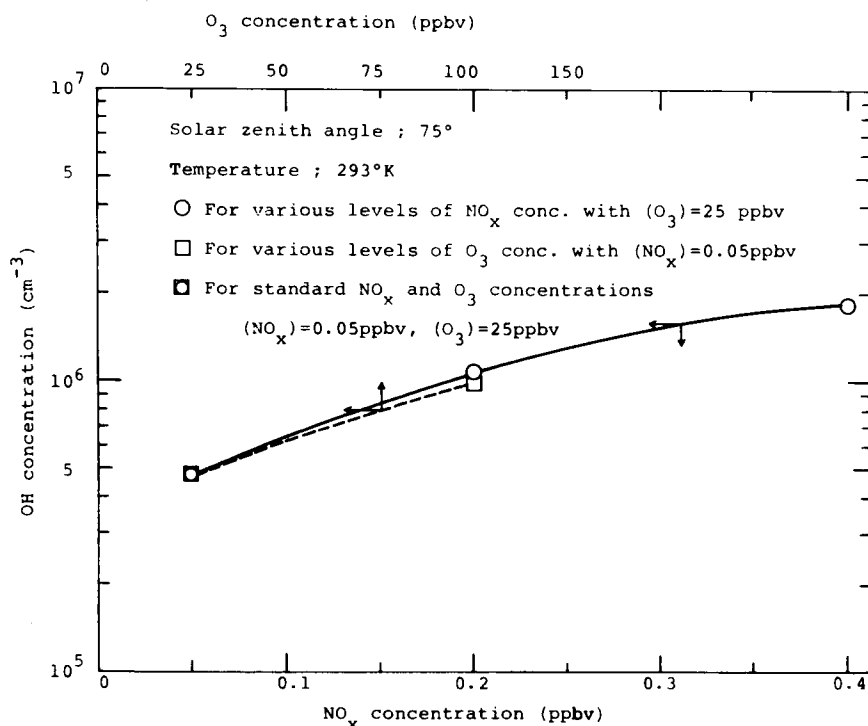


Fig.4-4. Effects of  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  concentrations on OH conc. calculated by CO- $\text{CH}_4$  chemistry model at the time after two hours' simulation.

	( $\text{O}_3$ ) = 25 ppb (標準条件)	( $\text{O}_3$ ) = 100 ppb
OH 濃度 (2時間後)	$4.75 \times 10^5 \text{ molecules/cm}^3$	$9.70 \times 10^5 \text{ molecules/cm}^3$
CO 滞留時間	0.295 year	0.14 year

( $\text{O}_3$ ) が 4 倍で ( $\text{OH}$ ) はほぼ 2 倍となっている。( $\text{O}_3$ ) は CO の消費速度に、かなりの影響を与える。

### 1-3-3 $\text{NO}_x$ 濃度

$\text{NO}_x$  濃度は、反応 7 を通じて OH 濃度をコントロールする重要な要因と考えられる (Table 2-3 および Fig. 2-6 参照)。本編第 2 章第 2 節で述べたように、人工源からはなれた所での自然の  $\text{NO}_x$  濃度および鉛直分布には未知の点が多く、反応

モデルを中心とした理論的な研究からは、従来考えられていたよりも低い  $\text{NO}_x$  濃度が好ましいと考えられている。本研究では陸地表面での値として  $0.1 \text{ ppb}$ 、海洋表面での値として  $0.05 \text{ ppb}$  を用いている。ここでは、 $\text{NO}_x$  濃度を  $0.05 \text{ ppb}$  (標準条件)、 $0.2 \text{ ppb}$ 、 $0.4 \text{ ppb}$  として計算した。 $\text{NO}_x$  濃度の OH 濃度に及ぼす効果を Fig. 4-4 に、CO の滞留時間に及ぼす効果を下表に示す。

	$(\text{NO}_x) = 0.05 \text{ ppb}$ (標準条件)	$(\text{NO}_x) = 0.2 \text{ ppb}$	$(\text{NO}_x) = 0.4 \text{ ppb}$
CO 滞留時間	0.295 year	0.13 year	0.077 year

#### 1-3-4 鉛直高度

空気の密度、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度、 $\text{NO}_x$  濃度、 $\text{O}_3$  濃度、温度、photolysis の速度係数は、鉛直高度の関数として与えられる(本編第2章第2節、第3章第3節3-2-1参照)。三種類の高度、 $0 \text{ m}$  (標準条件)、 $6000 \text{ m}$ 、 $12000 \text{ m}$  に対して反応モデルの計算を行なった。ただし、空気の密度だけは地表での値と同じものを  $6000 \text{ m}$ 、

Table 4-4. CO and  $\text{CH}_4$  reaction rates, CO residence time, and OH concentration calculated for three kinds of altitudes.

	0 m (standard)	6000 m	12000 m
CO reaction rate	$-2.71 \times 10^{5*}$	$-4.49 \times 10^{5*}$	$-2.85 \times 10^{5*}$
$\text{CH}_4$ reaction rate	$-1.22 \times 10^{5*}$	$-1.06 \times 10^{5*}$	$-2.69 \times 10^{4*}$
CO residence time	0.30 yr	0.18 yr	0.28 yr
OH concentration	$4.75 \times 10^{5**}$	$9.30 \times 10^{5**}$	$7.00 \times 10^{5**}$

\* The units are  $\text{cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ .

\*\* The units are  $\text{cm}^{-3}$ .

N.B. Solar zenith angle of  $75^\circ$  was used.

Table 4-3. Calculation conditions for three kinds of altitudes, 0 m (standard problem), 6000 m and 12000 m.

	(I) Standard 0 m	(II) 6000 m	(III) 12000 m
Solar zenith angle	75°	75°	75°
Temperature	293°K	257°K	221°K
Air density	$2.52 \times 10^{19*}$	$1.35 \times 10^{19*}$	$6.71 \times 10^{18*}$
NO <sub>x</sub>	$1.26 \times 10^8*$ (0.05 ppb)	$5.06 \times 10^8*$ (0.0375 ppb)	$1.68 \times 10^8*$ (0.025 ppb)
O <sub>3</sub>	$6.3 \times 10^{11*}$ (25 ppb)	$8.1 \times 10^{11*}$ (60 ppb)	$6.71 \times 10^{11*}$ (100 ppb)
H <sub>2</sub> O	$1.22 \times 10^{16*}$	$6.16 \times 10^{14*}$	$6.69 \times 10^{12*}$
CO initial value	$2.52 \times 10^{12*}$ (0.1 ppm)	$2.52 \times 10^{12*}$	$2.52 \times 10^{12*}$
CH <sub>4</sub> initial value	$3.78 \times 10^{13*}$ (1.5 ppm)	$3.78 \times 10^{13*}$	$3.78 \times 10^{13*}$

\* The units are cm<sup>-3</sup>.

Table 4-5. Concentrations of all species at three levels of altitudes.

	0 m(standard problem)	6,000 m	12,000 m
CO	$0.252 \times 10^{13}$	$0.252 \times 10^{13}$	$0.252 \times 10^{13}$
CH <sub>4</sub>	$0.378 \times 10^{14}$	$0.378 \times 10^{14}$	$0.378 \times 10^{14}$
CH <sub>2</sub> O	$0.697 \times 10^{10}$	$0.205 \times 10^{10}$	$0.373 \times 10^9$
NO	$0.258 \times 10^9$	$0.269 \times 10^9$	$0.140 \times 10^9$
NO <sub>2</sub>	$0.100 \times 10^{10}$	$0.242 \times 10^9$	$0.282 \times 10^8$
O <sub>3</sub>	$0.630 \times 10^{12}$	$0.818 \times 10^{12}$	$0.671 \times 10^{12}$
O( <sup>1</sup> D)	$0.871 \times 10^{-4}$	$0.120 \times 10^{-2}$	$0.398 \times 10^{-2}$
O	$0.517 \times 10^2$	$0.131 \times 10^3$	$0.205 \times 10^3$
OH	$0.475 \times 10^6$	$0.930 \times 10^6$	$0.700 \times 10^6$
CH <sub>3</sub>	0.263	0.776	0.814
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$0.423 \times 10^9$	$0.410 \times 10^9$	$0.225 \times 10^9$
CH <sub>3</sub> O	$0.118 \times 10^5$	$0.914 \times 10^5$	$0.383 \times 10^6$
HO <sub>2</sub>	$0.146 \times 10^9$	$0.168 \times 10^9$	$0.138 \times 10^9$
HCO	$0.187 \times 10^{-2}$	$0.219 \times 10^{-2}$	$0.818 \times 10^{-3}$
H	$0.569 \times 10^{-1}$	0.237	0.454
HNO <sub>2</sub>	$0.344 \times 10^6$	$0.386 \times 10^6$	$0.408 \times 10^6$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$0.423 \times 10^{11}$	$0.160 \times 10^{11}$	$0.748 \times 10^{10}$
HNO <sub>3</sub>	$0.227 \times 10^{11}$	$0.394 \times 10^{10}$	$0.557 \times 10^9$
NO <sub>3</sub>	$0.352 \times 10^7$	$0.336 \times 10^6$	$0.122 \times 10^5$
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$0.149 \times 10^6$	$0.737 \times 10^6$	$0.235 \times 10^6$
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$0.457 \times 10^7$	$0.340 \times 10^9$	$0.542 \times 10^{11}$

N.B. These concentrations represent the values after two hours simulation time. Two hours are very small time scale for CO-CH<sub>4</sub> system. So, approximately these values can be considered as those which were obtained by maintaining CO and CH<sub>4</sub> to their initial values.

The units of concentrations are cm<sup>-3</sup>.



12000 m に対しても用いた。各高度に対する計算条件を Table 4-3 に示す。得られた CO と CH<sub>4</sub> の反応速度, CO の滞留時間, OH 濃度を Table 4-4 に, また, すべての種の濃度を Table 4-5 に示す。

Table 4-4 からは, CH<sub>4</sub>-OH 反応速度の温度依存性が CO-OH 反応の場合よりも大変大きいことがわかる。Table 4-5 から, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> が低温で比較的安定な化合物で, 圏界面付近でみられるような低温では, NO<sub>x</sub> の sink として作用する可能性を持つことがわかる。

## 第2節 反応モデルを含む一次元拡散方程式

この節では, Table 3-3 の方程式の数値解を検討する。特に, 種々の要因の鉛直プロファイルが, 計算された OH 濃度のプロファイルに及ぼす影響を調べる。

### 2-1 OH プロファイルに及ぼす NO<sub>x</sub> プロファイルの影響

NO<sub>x</sub> のプロファイルは, 反応をともなう拡散問題にとって重要なファクターであるが, 実測はなく推定の域を出ない。CH<sub>4</sub> のように反応のタイムスケールが鉛直方向の混合プロセスのそれよりきわめて長いような物質は, 鉛直方向にはほぼ一様な mixing ratio を持つことが知られている。ところで, CH<sub>4</sub> とは逆に, NO<sub>x</sub> の推定された residence time は 4 ~ 40 時間というように短い。しかも, NO<sub>x</sub> の地表ソースは大きいと推定されることから (Table 2-4a 参照), そのプロファイルは地表で高濃度, 上空に行くにつれて急激に減少するという形が好ましいものと一応は考えられる。しかしながら, 最近 lightning など, 大気中での自然源がかなりの量にのぼることも知られてきた。海洋, あるいは陸地の "clean" な地帯での NO<sub>x</sub> プロファイルは, いまだに未知といわねばならない。

ここでは, Fig. 2-10 で仮定した NO<sub>x</sub> プロファイルを用いて計算される OH プロファイルを検討する。Fishman & Crutzen (1978b)<sup>(6)</sup> は, 反応モデルを含む定常二次元モデルを用いて, いくつかの NO<sub>x</sub> プロファイルに対する OH プロファイルの応答を調べた。

Fishman らの結果と本研究での結果 (4 ステップ 2 時間後) を, いくつかの実測

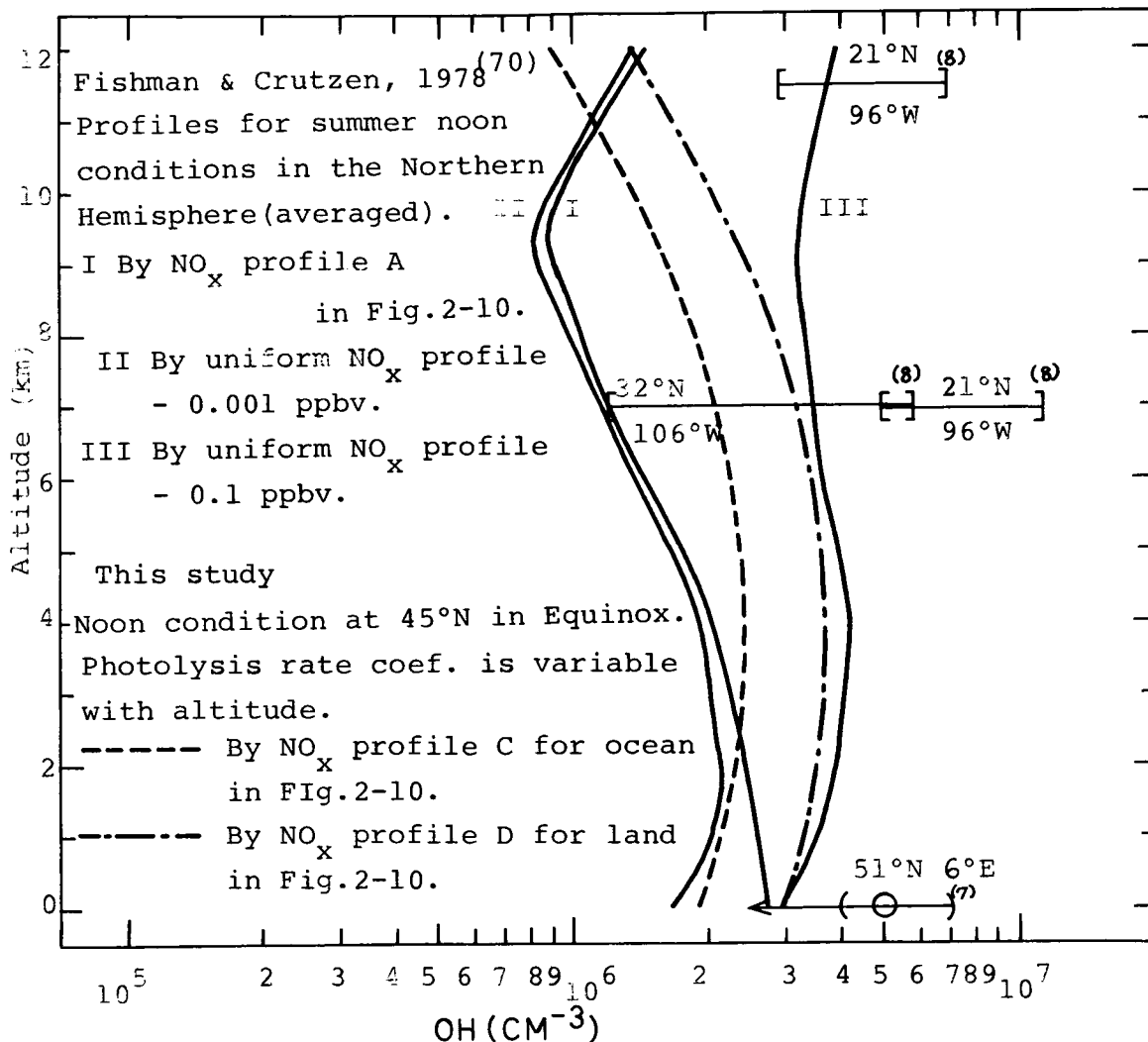


Fig. 4-5. Sensitivity of OH profiles to  $\text{NO}_x$  distributions.

Measured value ; All measurements were obtained between 12:00 and 15:00 during August to November.

値とともに Fig. 4-5 に示す。Fishman らの用いた  $\text{NO}_x$  プロファイルは、Fig. 2-10 の A, B と、 $10^{-12}$  mol. frac. (0.001 ppb) および  $10^{-10}$  mol. frac. (0.1 ppb) の一様分布とである。分布 A, B は地表から急激に減少するという形を持っている。Fig. 4-5 には、このうち  $\text{NO}_x$  プロファイル A と一様分布 0.001 ppb および 0.1 ppb の三つに対する OH プロファイルをのせた。彼らの計算では、photolysis の速度係数は鉛直方向に一様として扱われている。

Fig. 4-5 は、もし  $\text{NO}_x$  の鉛直分布として、一様分布があるいは一様分布に近い(急激に減少しない)分布が用いられるならば、OH ラジカル分布は中間高度で最大値をとるような形を持つことを示している。この傾向は本研究で採用しているよ

うに、photolysis の速度係数が高度とともに大きさを増すような関数形で与えられることによってさらに助長されていることを次項で示す。Fishman らの結果は圏界面近くから OH 濃度が再び増加する形となっているが、 $21^\circ\text{N}$ ,  $96^\circ\text{W}$  地点の高度 7.5 km と 11.5 km における実測からみ

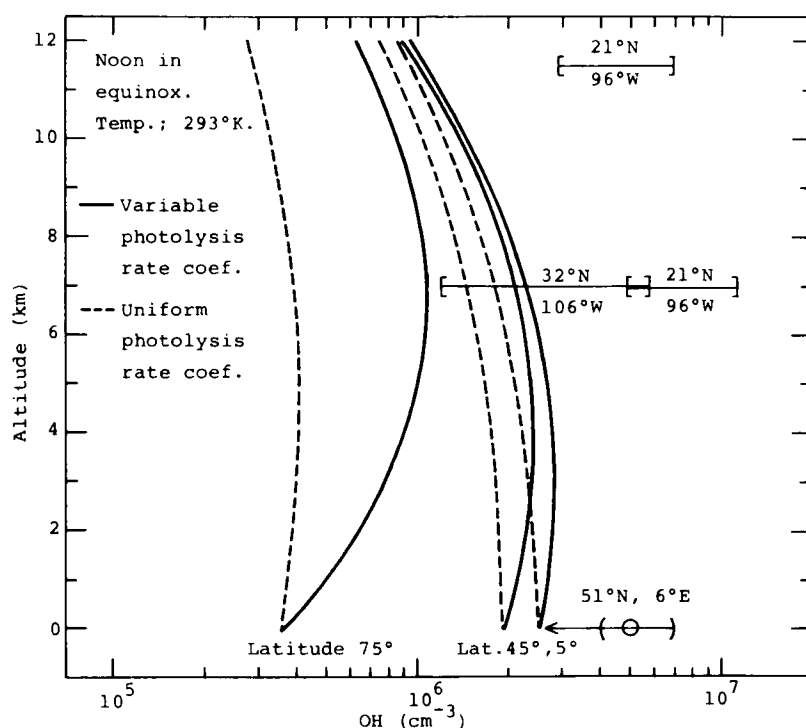


Fig.4-6. Effects of latitude and vertical profile of photolysis rate coefficients on OH profile.

て、必ずしもそうなるとはいえないと考えられる。

## 2-2 OH プロファイルに及ぼす光分解速度係数(高度と太陽天頂角の影響)と緯度の影響

Fishman ら (1978)<sup>(5)</sup>, Chameides ら (1977)<sup>(9)</sup>, Chameides (1978)<sup>(10)</sup> など、

多くの研究で一様な photolysis 速度係数が使用されている。本編第2章で指摘したように、鉛直方向の計算領域が広い場合、photolysis の速度係数は高度の関数として与えられるべきである。ここでは、photolysis 速度係数を高度の関数として与えたときの OH プロファイルに及ぼす影響を示す。また、 $50^{\circ}\text{N}$ 、 $45^{\circ}\text{N}$ 、 $75^{\circ}\text{N}$ での正午の太陽を用いて計算する。

Fig. 4-6 に結果を示す。高度の増加関数として与えられた photolysis 速度係数は、3 ~ 6 km という中間高度でピーク値を持つという OH プロファイルの傾向を促進することがわかる。また、高緯度地帯ほどその影響は著しい。

実測値にくらべ計算値が小さいのは、対象地域の違いによる。実測値は西ヨーロッパ、メキシコ上空など高い  $\text{NO}_x$  濃度が予想される地域で得られたものであり、一方、計算値は海洋上の極く低濃度の  $\text{NO}_x$  条件を用いている。

### 2-3 OH プロファイルに及ぼす湿度の鉛直分布と $\text{CO}$ 濃度の影響

$\text{H}_2\text{O}$  濃度の影響は部分的に第4章第1節の 1-3-1 で論じた。ここでは、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度の鉛直プロファイルが OH 鉛直分布に及ぼす影響を調べる。Fig. 3-4-C の二つの  $\text{H}_2\text{O}$  プロファイルを用いた。その他の条件は次のようである。

緯度；  $45^{\circ}$  (計算は正午からスタート)

光分解速度係数； 高度の関数として与える (Fig. 2-9)

$\text{NO}_x$  プロファイル； Fig. 2-10 のタイプ C (Fig. 3-4b)

$\text{CO}$  の初期分布；  $0.1 \text{ ppm}$  一様分布

重み関数； 非対称二次関数

Fig. 4-7 は異なる  $\text{H}_2\text{O}$  プロファイルおよび  $\text{CO}$  濃度によって計算された OH プロファイルである。Fig. 4-7 により、二種類の  $\text{H}_2\text{O}$  プロファイルの違いは OH プロファイルにそれほど影響を与えないことがわかる。二つの  $\text{H}_2\text{O}$  プロファイルは、高度 12 km で  $6.7 \times 10^2 \text{ molecules/cm}^3$  と  $4 \times 10^{16} \text{ molecules/cm}^3$  の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度を示す。この高度での典型的な  $\text{H}_2\text{O}$  は  $1 \times 10^5 \text{ molecules/cm}^3$  といわれている

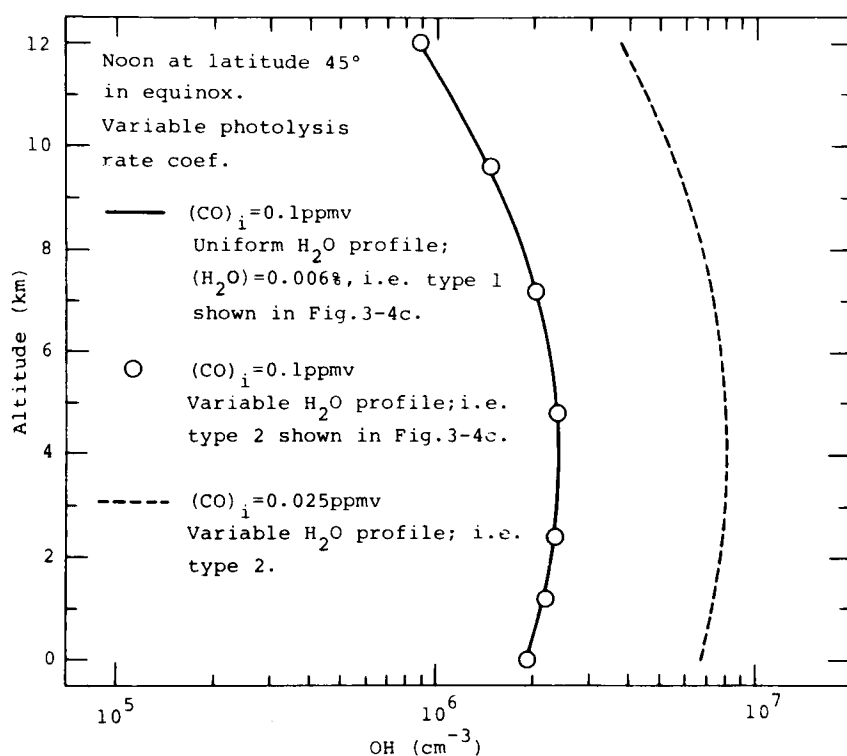


Fig.4-7. Effects of  $\text{H}_2\text{O}$  profile and CO concentration on OH profile.

ので、この二つのプロファイルは  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の可能な変域を、ほぼカバーしている。

一方、Fig. 4-7より、CO 濃度は OH 濃度を支配する大変重要な要素であるとわかる。図は CO の初期分布を 0.1 ppm とした場合と 0.025 ppm とした場合を示しているが、CO 濃度を 1/4 にするこによって OH 濃度は地表レベルで約 3.6 倍、12 km で約 4.3 倍となる。この結果は、CO 濃度の増加 → 対流圏における OH 濃度の減少 → 対流圏  $\text{CH}_4$  濃度の増加 → 成層圏  $\text{O}_3$  の perturbation (増加 or 減少) や “greenhouse effect” への寄与という Chameides ら (1977)<sup>(11)</sup> による図式を支持している。

### 第3節 反応モデルを含む三次元拡散方程式

本節では、数ステップではあるが、三次元モデルによって得られた計算例を示す。計算領域とおおむね全格子点数は格子点間隔を中方向 $5^\circ$ ， $\theta$ 方向 $5^\circ$ ， $\rho$ 方向 $0.03$ ， $0.1$ あるいは $0.2$ として $72 \times 37 \times 9$ 個（実際の数 $72 \times 35 \times 9 + 9 \times 2 = 22,698$ 個）である。計算の開始時刻は春分の日（のグリニジ時間正午）からである。

#### 3-1 仮想的な三次元風の場合および温度場などの計算諸条件

子午面内の簡単なグローバルサーキュレーションを考慮した風の場合を作成した。その概念図はFig. 4-8である。風速 $u$ ， $v$ ， $w$ の大きさは次のように設定した。ただし，各配列において引数 $I$ ， $J$ ， $K$ はそれぞれ経度（ $\phi$ ），緯度（ $\theta$ ），高度（ $\rho$ ）に対応するものである。引数の変域は $I=1 \sim 72$ で $180^\circ W$ が $1$ ， $175^\circ E$ が $72$ に相当する。同じく， $J$ は $1$ から $37$ まであり， $90^\circ S$ が $1$ ， $90^\circ N$ が $37$ に相当する。また， $K$ は $1$ から $9$ まで変化し， $1$ が地球表面（ $\rho=0$ ）に， $9$ が圏界面（ $\rho=1$ ）に相当する。

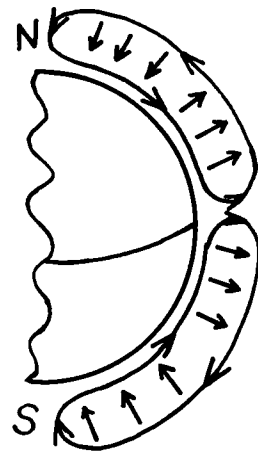


Fig.4-8. Hypothetical wind field.

#### (i) $u$ 成分風 (zonal)

##### ① 南、北両極 ( $J=1$ or $37$ ) において

$$U(I, J, K) = 0 \text{ m/s}$$

ただし， $I=1 \sim 72$ ， $J=1$  or  $37$ ， $K=1 \sim 9$

##### ② $90^\circ S < \theta$ (緯度) $< 90^\circ N$ において

$$U(I, J, 1) = 0.5 \text{ m/s} \quad \text{at Earth's surface}$$

$$U(I, J, 2) = 2 \text{ m/s}$$

$$U(I, J, K) = 3 \text{ m/s} \quad \text{for } K=3 \sim 8$$

$$U(I, J, 9) = 10^{-2} \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし， $I=1 \sim 72$ ， $J=2 \sim 36$

(ii) V成分風 (meridional)

- ① 南, 北両極 ( $J = 1$  or  $37$ ) および赤道 ( $J = 19$ ) において

$$V(I, J, K) = 0 \text{ m/s}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 1, 19, \text{ or } 37$ ,  $K = 1 \sim 9$

- ②  $0^\circ < \theta$  (緯度)  $< 90^\circ \text{N}$  において

$$V(I, J, 1) = -0.5 \text{ m/s} \quad \text{at Earth's surface}$$

$$V(I, J, 2) = -1.0 \text{ m/s}$$

$$V(I, J, K) = -1.5 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 3 \sim 6$$

$$V(I, J, K) = 2 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 7 \text{ and } 8$$

$$V(I, J, 9) = 10^{-4} \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 20 \sim 36$

- ③  $0^\circ < \theta$  (緯度)  $< 90^\circ \text{S}$  において

$$V(I, J, 1) = 0.5 \text{ m/s}$$

$$V(I, J, 2) = 1.0 \text{ m/s}$$

$$V(I, J, K) = 1.5 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 3 \sim 6$$

$$V(I, J, K) = -2 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 7 \text{ and } 8$$

$$V(I, J, 9) = -10^{-4} \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 2 \sim 18$

(iii) W成分風 (vertical)

- ① 南, 北両極 ( $J = 1$  and  $37$ ) において

$$W(I, J, K) = -0.1 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 1 \sim 8$$

$$W(I, J, 9) = 0 \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 1 \text{ or } 37$

- ②  $0^\circ < \theta < 45^\circ \text{N}$  および  $0^\circ < \theta < 45^\circ \text{S}$  において

$$W(I, J, K) = 0.03 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 1 \sim 8$$

$$W(I, J, 9) = 0 \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 20 \sim 27$  および  $11 \sim 18$

③  $45^{\circ}\text{N} \leq \theta < 90^{\circ}\text{N}$  および  $45^{\circ}\text{S} \leq \theta < 90^{\circ}\text{S}$  において

$$W(I, J, K) = -0.03 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 1 \sim 8$$

$$W(I, J, 9) = 0 \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 28 \sim 36$  および  $2 \sim 10$

④ 赤道 ( $J = 19$ ) において

$$W(I, 19, K) = 0.1 \text{ m/s} \quad \text{for } K = 1 \sim 8$$

$$W(I, 19, 9) = 0 \text{ m/s} \quad \text{at tropopause}$$

ただし,  $I = 1 \sim 72$

さて, この仮想的風の場合は mass conservative でない。現実の計算では大気の連続の式を満たす wind field を用いる必要がある。このような wind field は, 二つの方法によって得ることができる。

一つは, GCM (General Circulation Model) の出力を用いることである。GCM は対流圏および成層圏での地球上の流れをシミュレートするために作られたモデルであり, 大気中での質量, 運動量, 熱のエネルギー等の複雑な移動プロセスをモデル化したものである。GFDL (Geophysical Fluid Dynamic Laboratory) や NCAR (National Center for Atmospheric Research<sup>(12)(13)</sup>) で開発されている。これらのモデルの出力は対流圏での流れのいくつかの特徴をよくあらわしており, また気温, 圧力, 水蒸気量も出力として利用できる。

もう一つの方法は, 地球上に分散している観測点データから mass-consistent な流れ場を構成する方法である。通常, 観測点は地表付近に分布し, しかも風の水平方向成分しか利用できない場合が多い (鉛直方向成分が利用できる場合にも, もちろん以下の方法は使える)。この場合には, まず観測データを水平面内で内挿, あるいは外挿して, 各格子点での値を推定する (複数の観測データから, 推定したい格子点までの距離の二乗の逆数に比例する重み付き平均によって推定されることが多い)。次に, 上空の測定データが利用できない場合には, 風の鉛直方向指数分布を仮定して, 次式により上方格子点での風の水平方向成分を推定する。



$$u = u_0 \left( \frac{z}{z_0} \right)^P \quad (4-1)$$

この次の段階から二つの方法がある。一つは, Reynoldsら(1973)<sup>(14)</sup>によって採用された方法で, ここまで求められた水平方向風  $u$  は正しい値であると仮定して, それらの値を用いて非圧縮性流体の三次元連続の式を数値的に解いて, 鉛直方向成分  $w$  を各レベルで求めるものである。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (4-2)$$

すなわち, (4-2) 式を差分化して解く。第1項, 第2項はこれまでの手続で既知であるから, どこかある高さでの  $w$  が全領域にわたって知られているか, あるいはその値を仮定すれば (4-2) 式は簡単に計算できることになる。

他の方法は, Sasaki (1958<sup>(15)</sup>, 1970<sup>(16)</sup>, <sup>(17)</sup>) によって最初のアイデアが出され, その後 Sherman (1978)<sup>(18)</sup>, Dickerson (1973<sup>(19)</sup>, 1978<sup>(20)</sup>), Liuら (1976)<sup>(21)</sup> によって実際に用いられたものである。この方法は (4-1) 式までで求めた最初の推定値 ( $w$  は未知であるから, 普通 0 を初期推定値としてとる)  $u^0$ ,  $v^0$ ,  $w^0$  を (4-2) 式を制約条件として含む次の汎関数を最小とすることにより修正しようとするものである。

$$E(u, v, w, \lambda) = \int_V \left[ \alpha_1^2 (u - u^0)^2 + \alpha_2^2 (v - v^0)^2 + \alpha_3^2 (w - w^0)^2 + \lambda \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] dx dy dz \quad (4-3)$$

ここで,  $\alpha_1^2$ ,  $\alpha_2^2$  は重み,  $\lambda$  は Lagrange 乗数,  $V$  は全計算領域,  $u$ ,  $v$ ,  $w$  が求めるべき未知数,  $u^0$ ,  $v^0$ ,  $w^0$  は既知である最初の推定値。(4-3) 式から Euler の方程式を導き, いくつかの手続の後  $u$ ,  $v$ ,  $w$  が計算された。

次に, この計算で設定した気温条件は次のようである。海面レベル気温を緯度の

関数として次式であらわす。ただし、前述のごとく、 $J$ は1から37まで変化する緯度を代表する引き数である。

$1(90^{\circ}S) \leq J \leq 19(0^{\circ})$  のとき

$$T = 2.778 \times J + 255.222 \quad (^{\circ}K)$$

$19 < J \leq 37(90^{\circ}N)$  のとき

$$T = -2.778 \times J + 360.778 \quad (^{\circ}K)$$

すなわち、赤道ではほぼ  $35^{\circ}C$ 、南北両極で  $-15^{\circ}C$  として、その間を直線的に変化させるものである。ただし、地表面 ( $K=1$ ) および上空での温度は、この値をその高度に応じて減率  $0.6^{\circ}C/100m$  で変化させたものである。空気密度、湿度、 $NO_x$  分布などは、一次元の場合と同じ計算式によった。また、 $O_3$  濃度分布は Fig. 2-11 を用いている。渦拡散係数は次のように与えた。

#### (i) 水平方向拡散係数

Zonal ( $\phi$  方向) を DIFFPH, Meridional ( $\theta$  方向) を DIFFTH とすれば、

$$2 \leq K \leq 8 \text{ に対して, } \text{DIFFPH}(I, J, K) = \text{DIFFTH}(I, J, K) = 10^5 m^2/s$$

$$K=1 \text{ と } 9 \text{ に対して, } \text{DIFFPH}(I, J, K) = \text{DIFFTH}(I, J, K) = 10^3 m^2/s$$

である。ただし、 $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 1 \sim 37$  とする。

#### (ii) 鉛直方向拡散係数

$$2 \leq K \leq 8 \text{ に対して, } \text{DIFFRH}(I, J, K) = 5 m^2/s$$

$$K=1 \text{ と } 9 \text{ に対して } \text{DIFFRH}(I, J, K) = 0.5 m^2/s$$

とした。ただし、 $I = 1 \sim 72$ ,  $J = 1 \sim 37$  である。

### 3-2 計算された濃度分布

#### 3-2-1 CO および CH<sub>4</sub>

Fig. 4-9 および Fig. 4-10 に、それぞれ地表面レベルおよび圏界面レベルの CO 濃度分布をあげる。同様に、Fig. 4-11, 4-12 は地表面および圏界面での CH<sub>4</sub> 濃度分布である。タイムスラップが 30 分 (0.0208 日) でスラップ数  $n$  が 6 であり、CH<sub>4</sub> 濃度などはほとんど変化をみせない。地表レベルでの CO 濃度は、西ヨーロッパ、北アメリカ、日本の高排出地帯で増加を始めている。

Fig. 4-13 は、グリニッジ時刻正午から 0.083 日後 (2 時間後) での地表レベルと圏界面での CO の反応速度を、また、Fig. 4-14 は同じく同レベルでの CH<sub>4</sub> の反応速度を示す。地表レベルは topography に沿った表面を示し、また圏界面は Fig. 2-11 に示されている形を持っているので、いずれも海面からの同一高度での大きさを示すものではない。特に圏界面は赤道をはさんで北緯 30 度と南緯 30 度の間で階段的に急激に高くなっているが、Fig. 4-13, 4-14 の圏界面における図はそのことを反映している。Fig. 4-14 の反応速度は、ほぼそのまま CO の生成速度とみなせる。

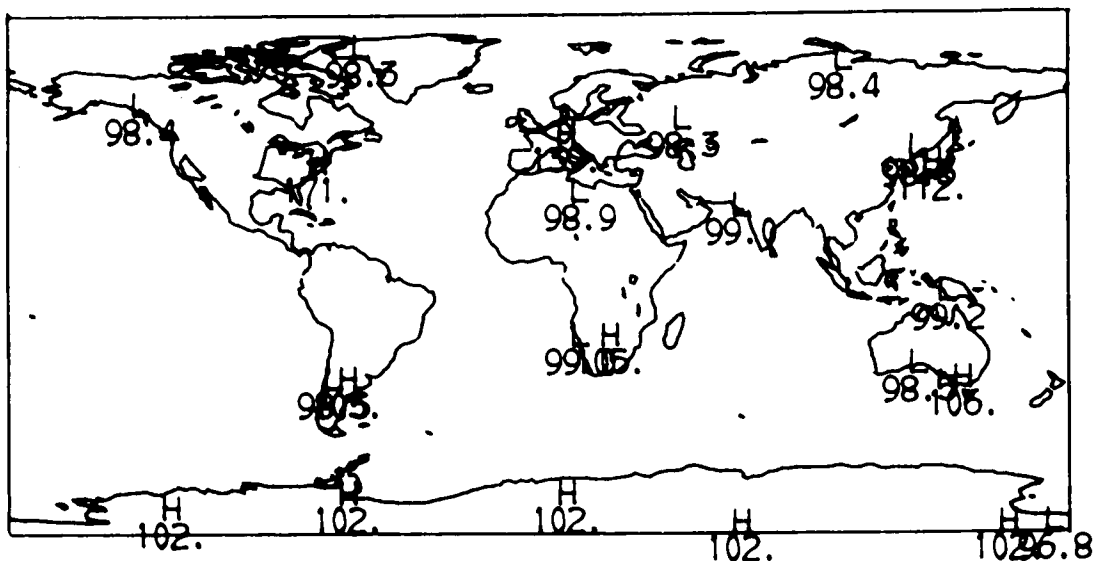
Fig. 4-15 は緯度 75°W における子午面内での CO と CH<sub>4</sub> の反応速度分布である。予想されるように、CO と CH<sub>4</sub> 両図のパターンは後述の OH 濃度分布と相似な形となっている。

Fig. 4-16 は、圏界面での CO フラックスを示す。30°N, S 付近にギャップを持つ圏界面の性質と (Fig. 2-11 参照)、前項で与えた流れ場の性質、すなわち赤道付近で上昇して圏界面の近くでそれぞれ南北に分岐してサーキュレーションを構成するという性質から、この 30°N, S 付近に正のフラックス (成層圏への流出) が存在する。

#### 3-2-2 OH ラジカル

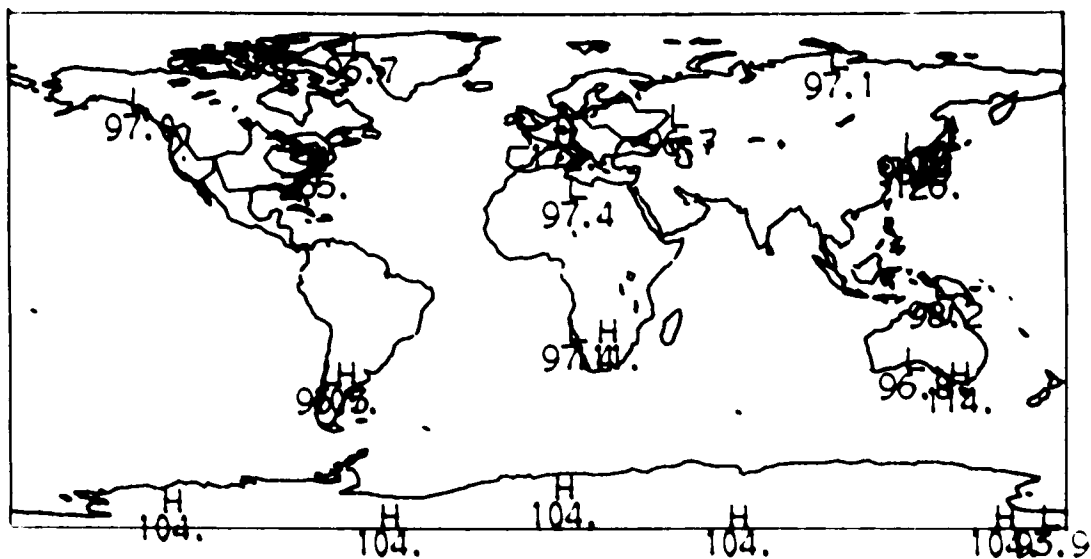
Fig. 4-17 と Fig. 4-18 に OH ラジカルの濃度分布を示す。Fig. 4-17 は地表レベルと圏界面における分布である。圏界面での分布は CO, CH<sub>4</sub> の反応速度と同じく、30°N, S 付近での圏界面高度の急激な変化を反映している。Fig. 4-18 は

Fig. 4-15と同じ $75^{\circ}\text{W}$ におけるOH濃度の latitude - altitude 分布である。



CARBON MONOXIDE (PPB)

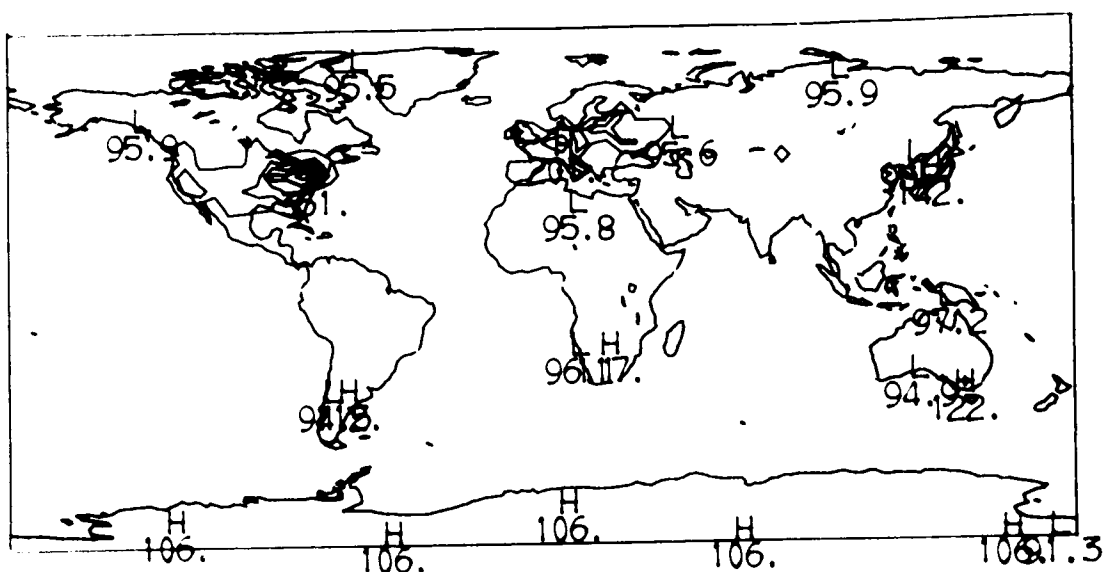
TIME = 0.021 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)



CARBON MONOXIDE (PPB)

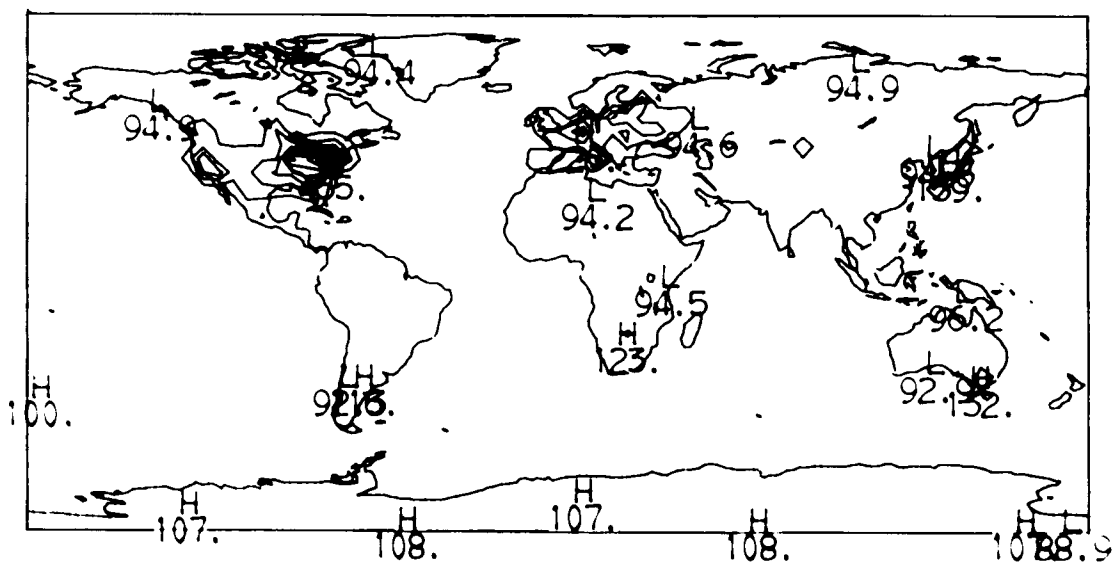
TIME = 0.042 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)

Fig.4-9a. CO concentration at surface level.



CARBON MONOXIDE (PPB)

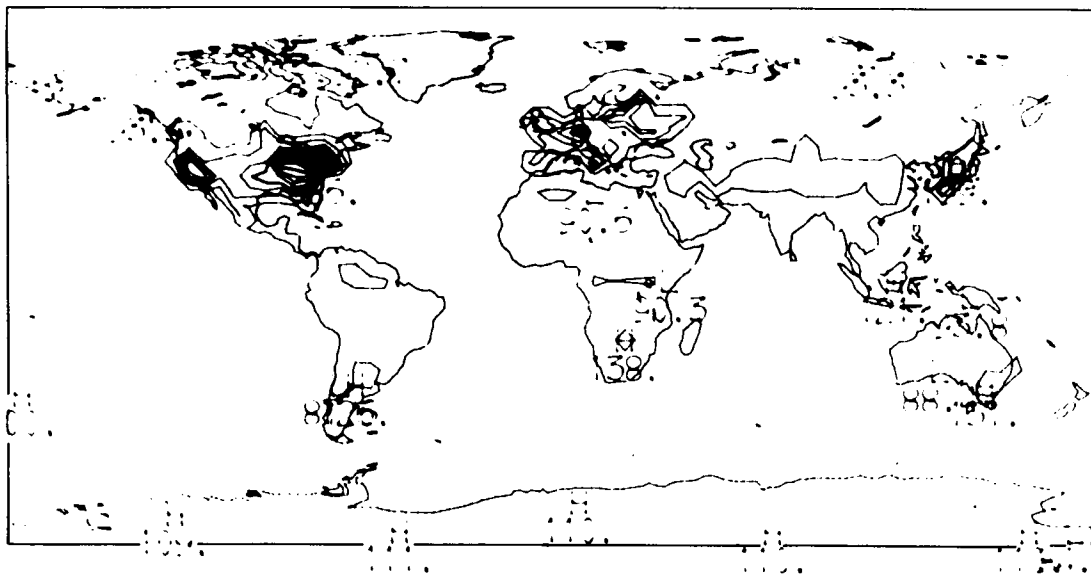
TIME = 0.063 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)



CARBON MONOXIDE (PPB)

TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)

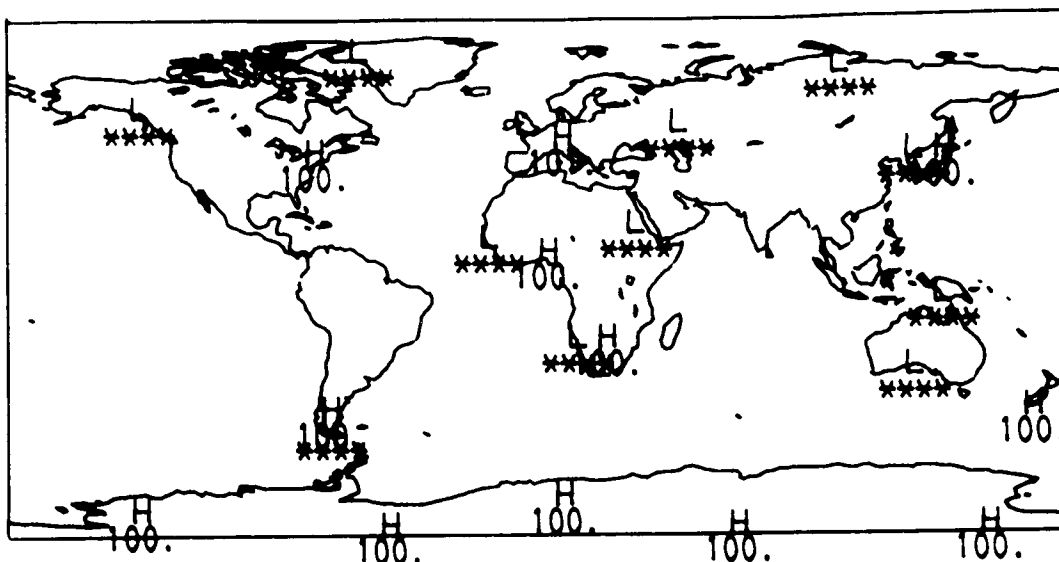
Fig.4-9b. CO concentration at surface level.



WORLD MAP OF CO CONCENTRATION

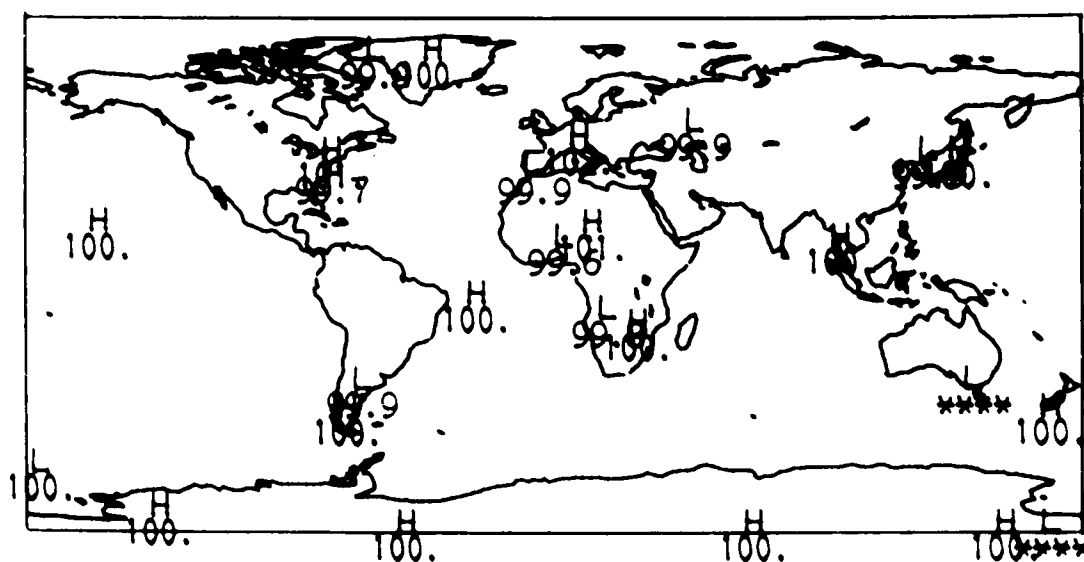
TIME = 0.125 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)

Fig.4-9c. CO concentration at surface level.



CARBON MONOXIDE (PPB)

TIME = 0.021 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

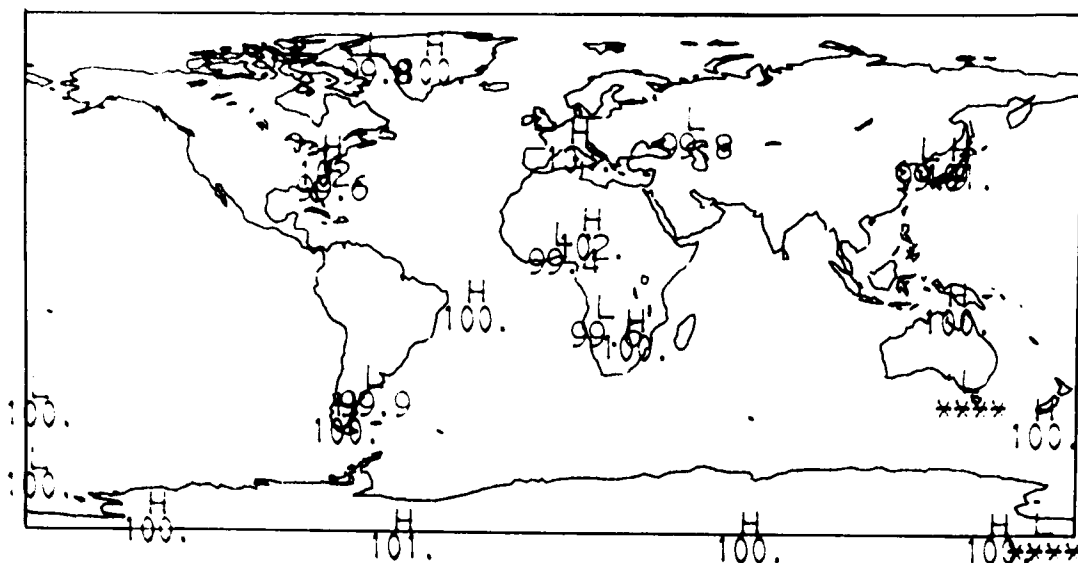


CARBON MONOXIDE (PPB)

TIME = 0.042 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

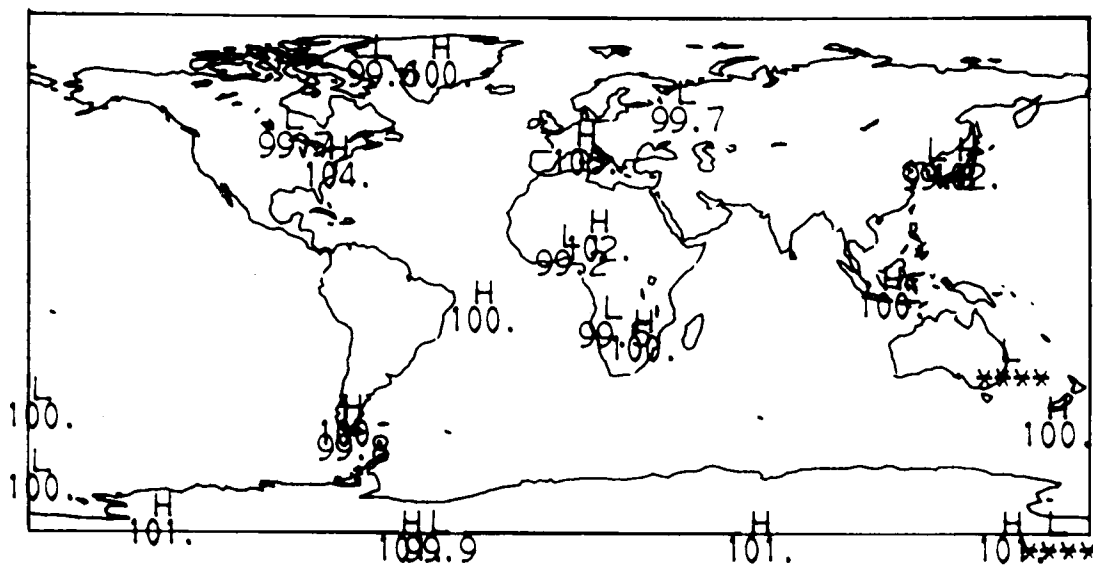
Fig.4-10a. CO concentration at tropopause.





CARBON MONOXIDE (PPB)

TIME = 0.063 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)



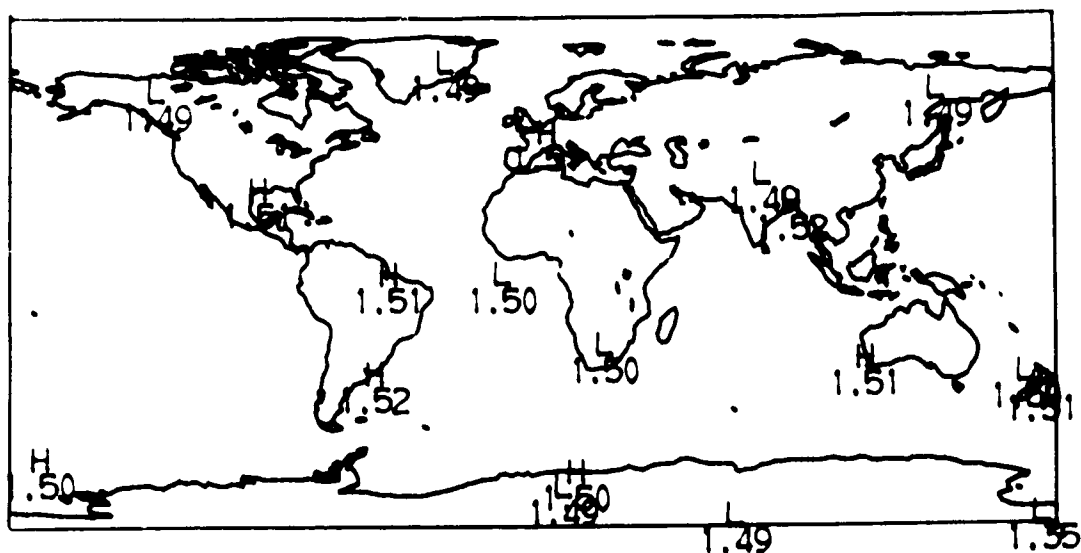
CARBON MONOXIDE (PPB)

TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

Fig.4-10b, CO concentration at tropopause.

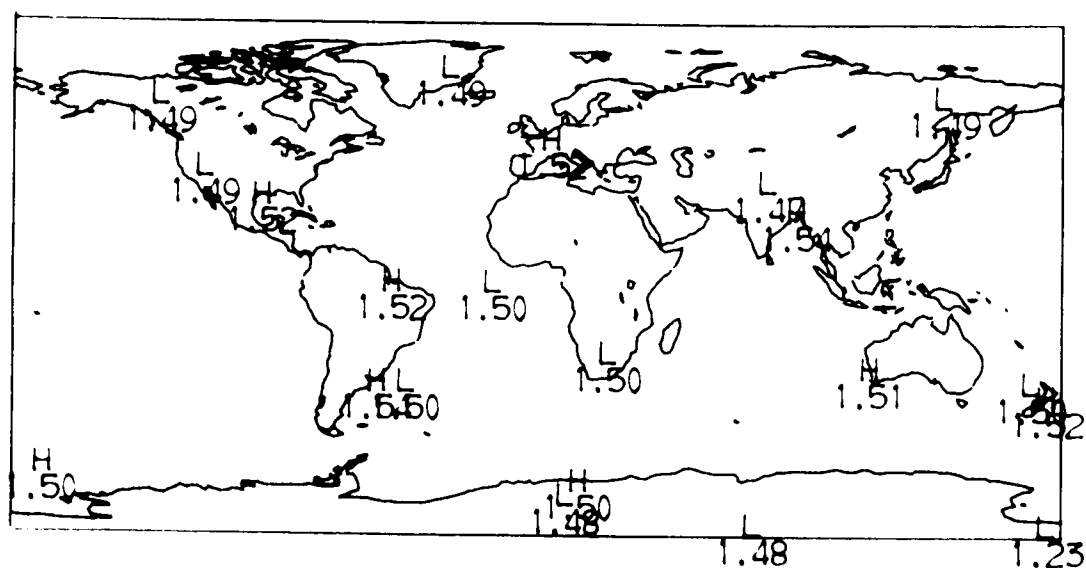


- 338 -



METHANE (PPM)

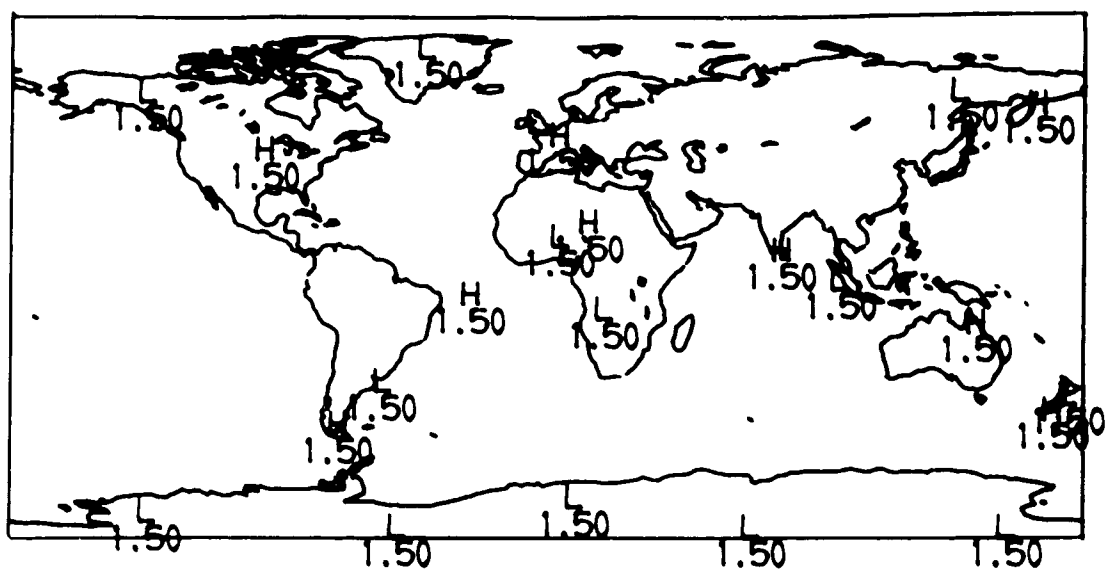
TIME = 0.042 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)



METHANE (PPM)

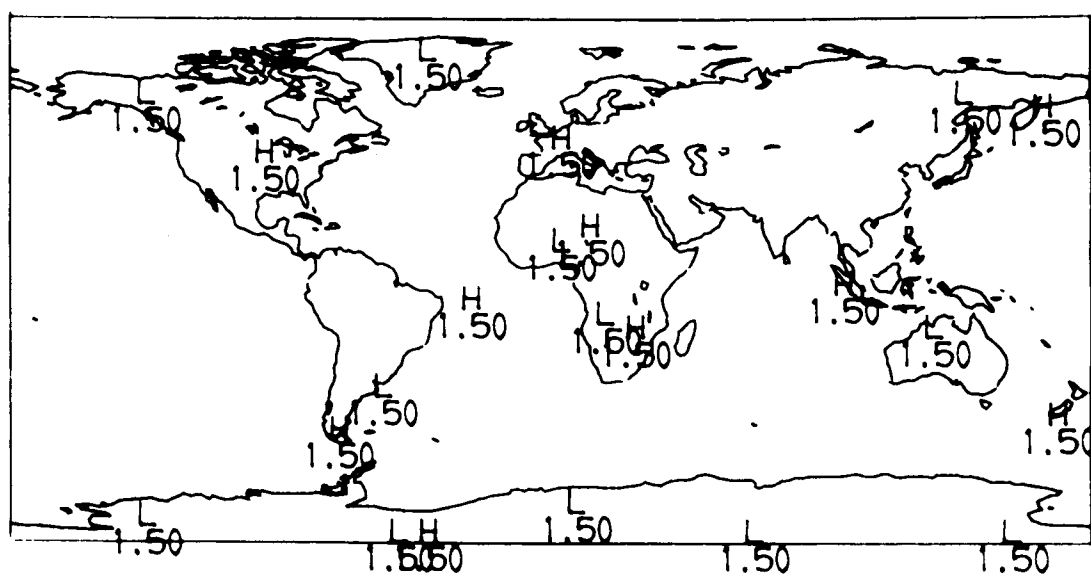
TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)

Fig.4-11.  $\text{CH}_4$  concentration at surface level.



METHANE (PPM)

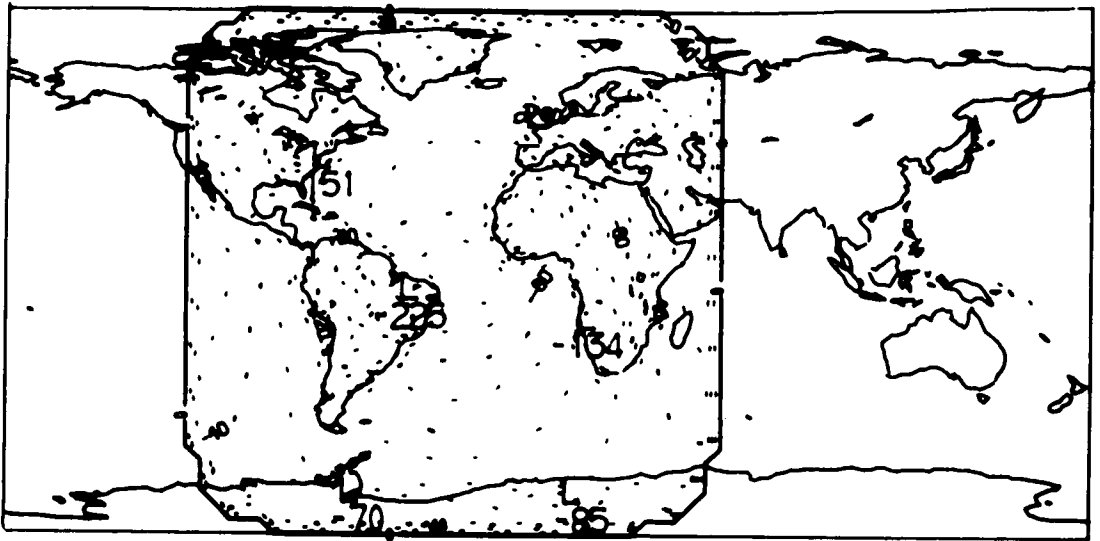
TIME = 0.042 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)



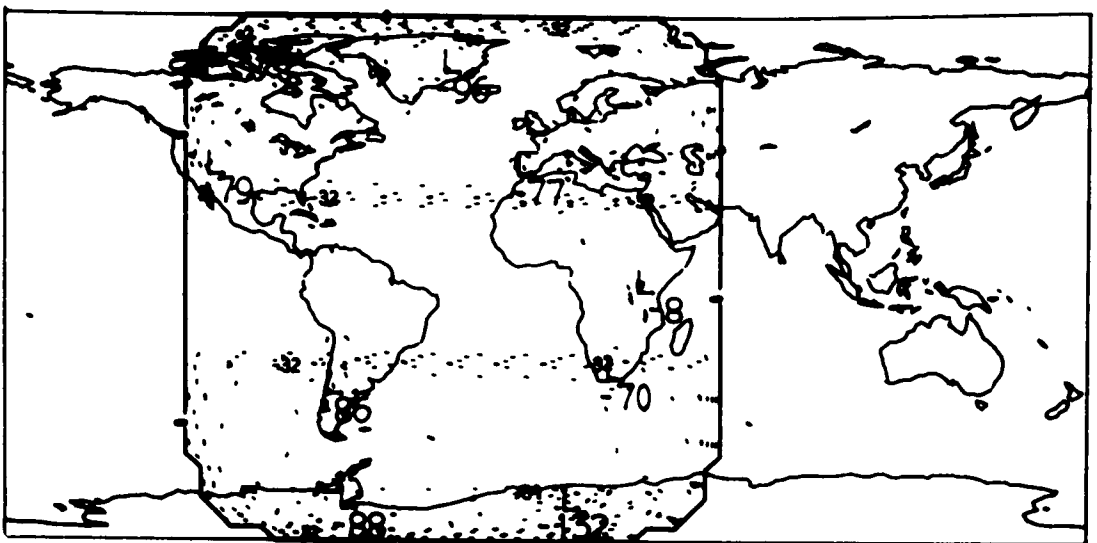
METHANE (PPM)

TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

Fig.4-12.  $\text{CH}_4$  concentration at tropopause.

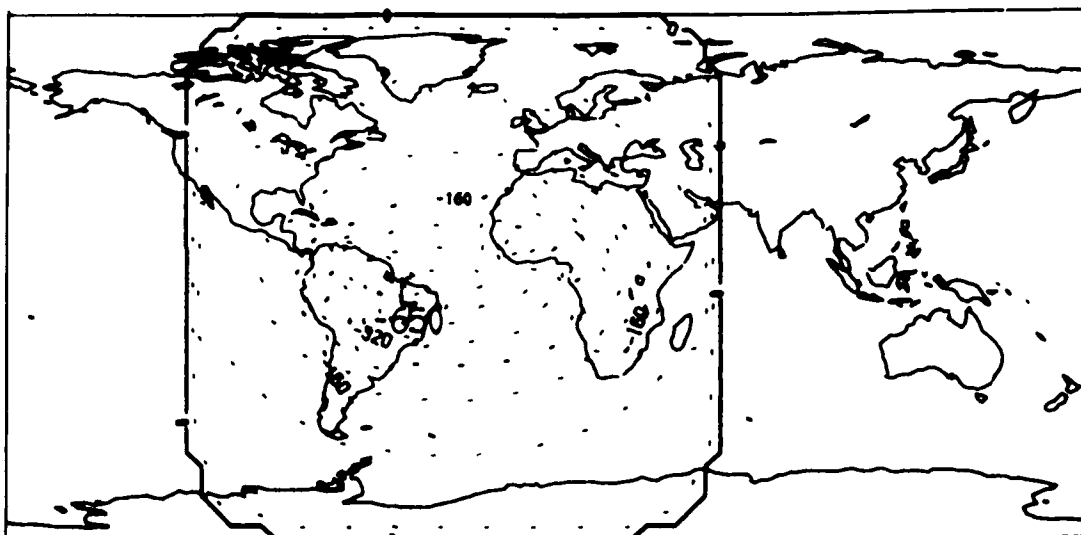


CO REACTION RATE (TONS/M<sup>3</sup>/S  $\times 10^{+18}$ )  
 TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)

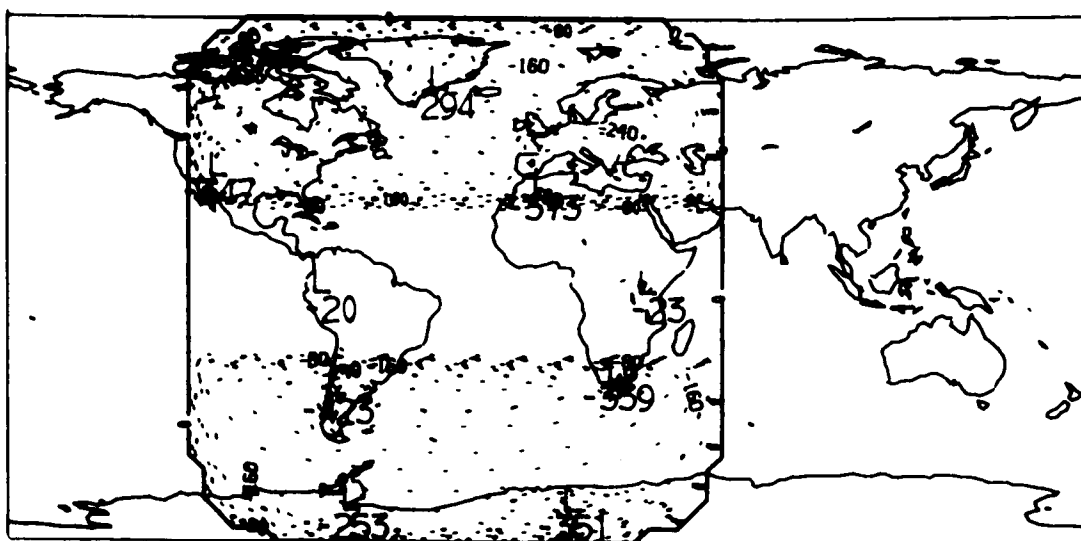


CO REACTION RATE (TONS/M<sup>3</sup>/S  $\times 10^{+19}$ )  
 TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

Fig.4-13. CO reaction rate at surface level and tropopause.

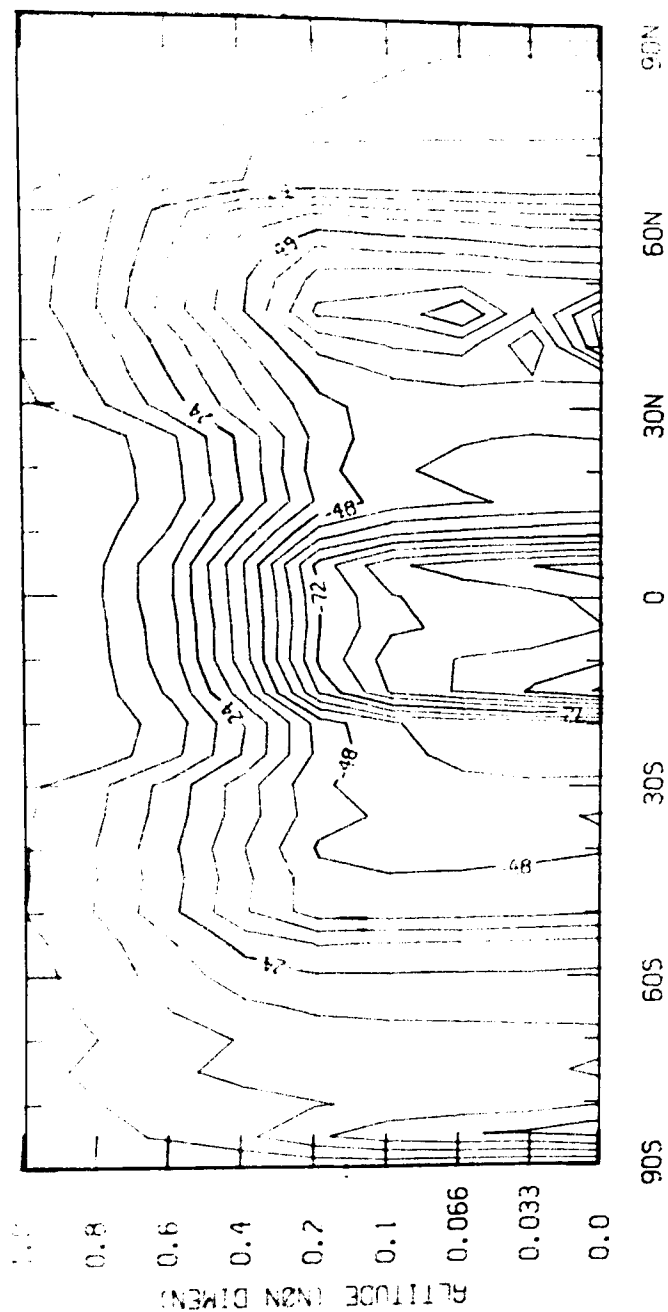


CH<sub>4</sub> REACTION RATE (TONS/M<sup>3</sup>/S  $\times 10^{+19}$ )  
 TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN)



CH<sub>4</sub> REACTION RATE (TONS/M<sup>3</sup>/S  $\times 10^{+21}$ )  
 TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

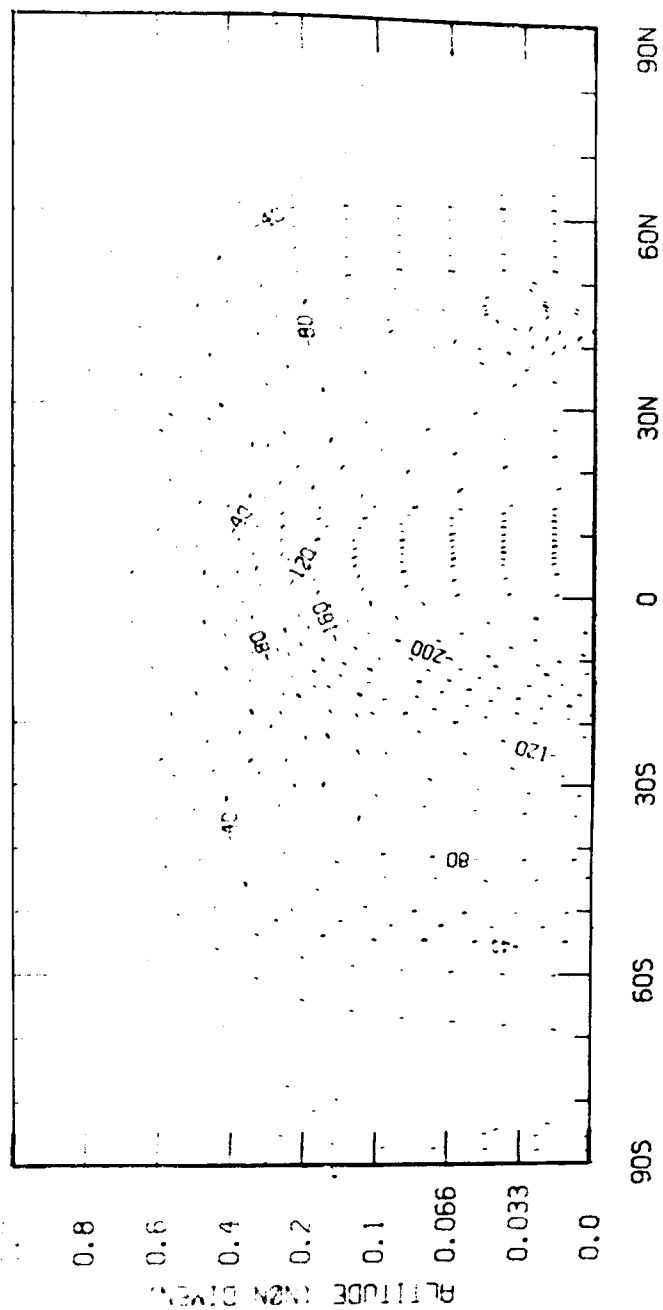
Fig.4-14. CH<sub>4</sub> reaction rate at surface level and tropopause.



CO REACTION RATE (TONS/M<sup>3</sup>/S x 10<sup>18</sup>)

TIME = 0.063 DAYS LONGITUDE = -75.0 DEGREES

Fig.4-15a. Distribution of CO reaction rate in the latitude-altitude cross section at 75°W.

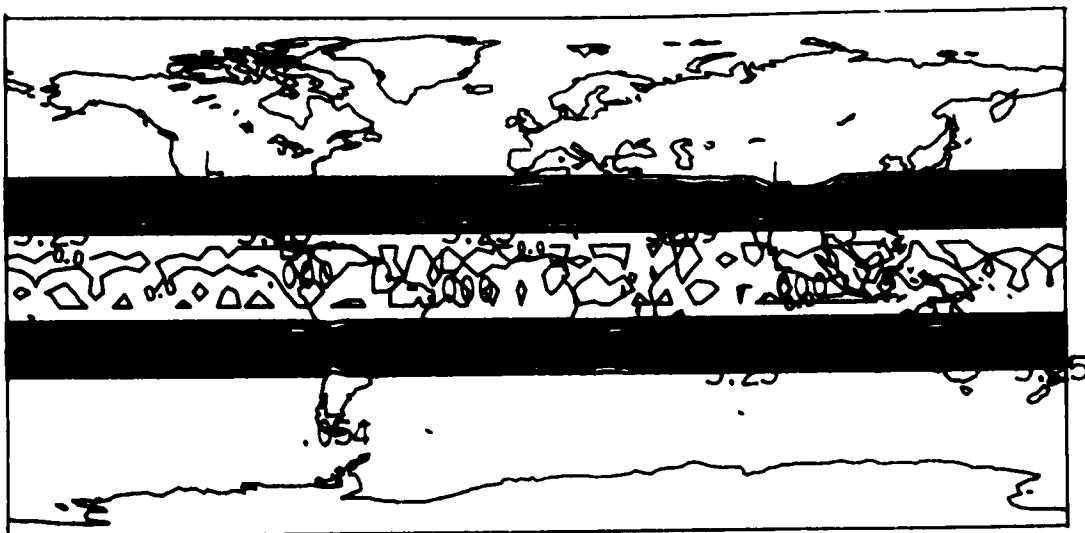


CH<sub>4</sub> REACTION RATE (TONS/M<sup>3</sup>/S  $\times 10^{+19}$ )

TIME = 0.063 DAYS LONGITUDE = -75.0 DEGREES

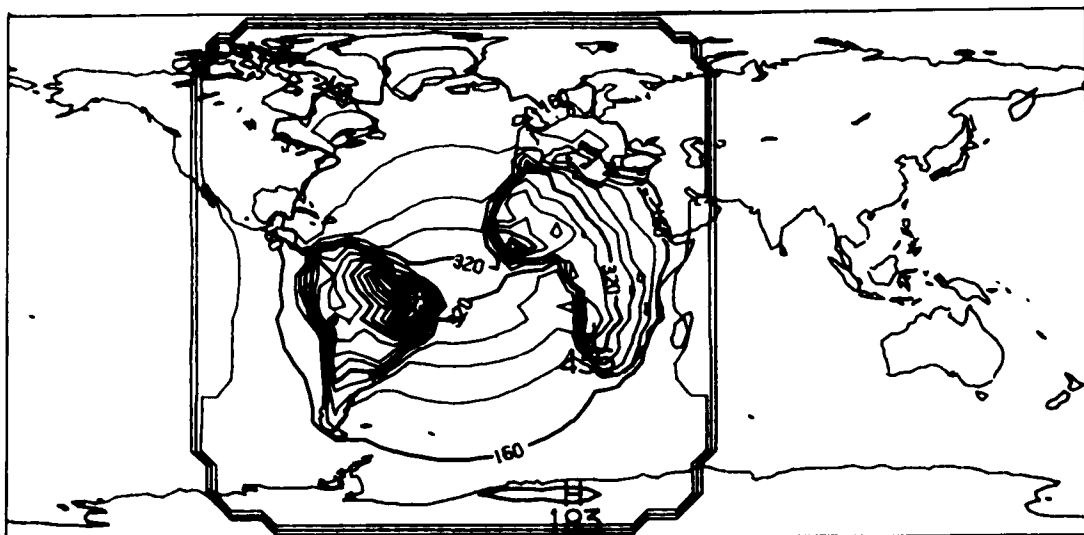
Fig.4-15b. Distribution of CH<sub>4</sub> reaction rate in the latitude-altitude cross section at 75°W.





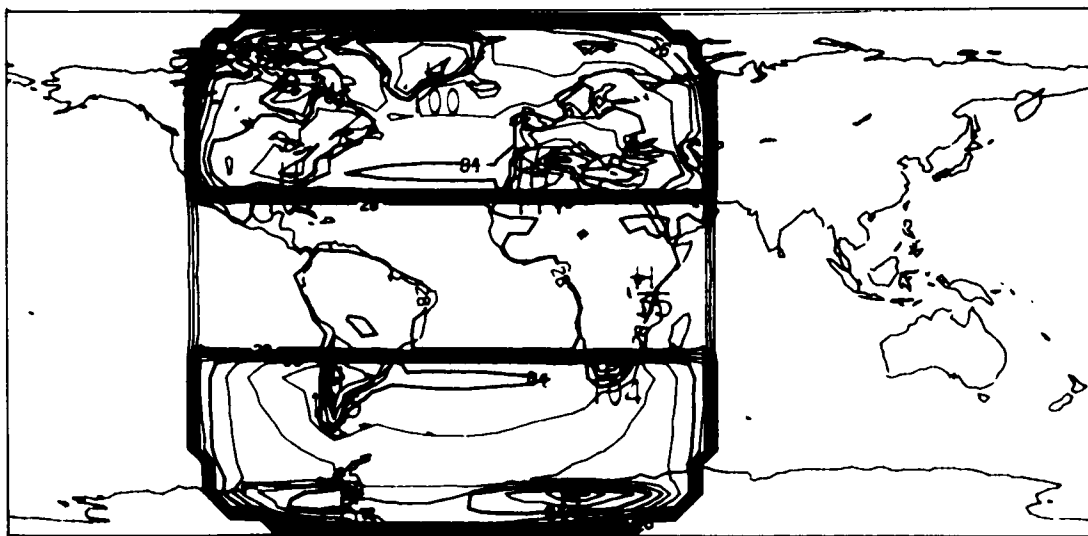
CO FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/M<sup>2</sup>/S $\times 10^{+13}$ )  
 TIME = 0.021 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN)

Fig.4-16. CO flux at tropopause.



OH RADICAL (MOLECULES/CM<sup>3</sup> × 10<sup>4</sup>)

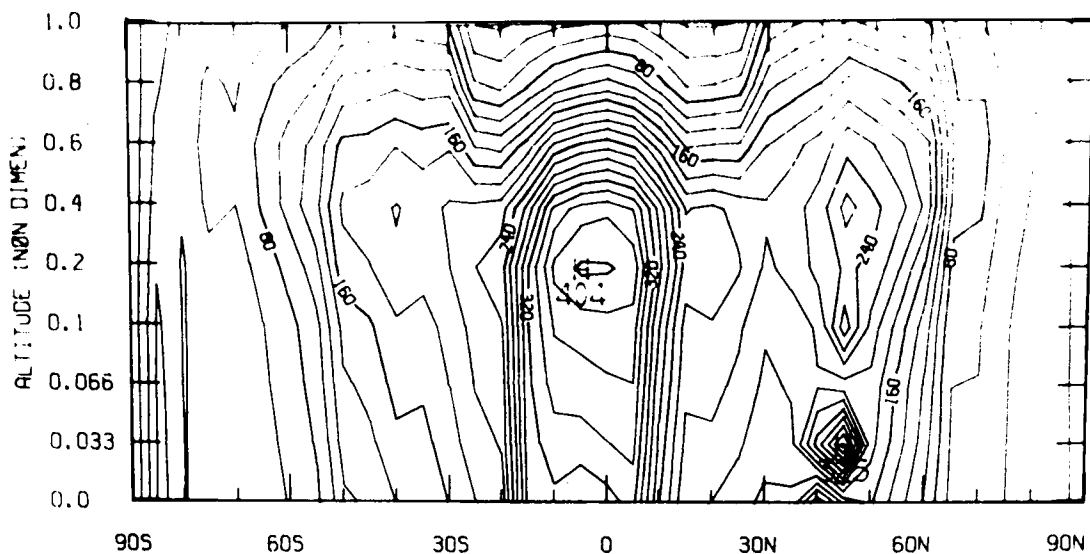
TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 0.000 (NON DIMEN.)



OH RADICAL (MOLECULES/CM<sup>3</sup> × 10<sup>4</sup>)

TIME = 0.083 DAYS LEVEL R = 1.000 (NON DIMEN.)

Fig.4-17. OH radical concentration at surface level and tropopause.



OH RADICAL (MOLECULES/CM<sup>3</sup> × 10<sup>4</sup>)

TIME = 0.063 DAYS LONGITUDE = -75.0 DEGREES

Fig.4-18. OH radical distribution in the latitude-altitude cross section at 75°W.

#### 第4章 参考文献

- (1) Brayton, R. K., F. G. Gustavson and G. Hachtel (1972): A new efficient algorithm for solving differential-algebraic systems using implicit backward differential formulas, Proceedings of the IEEE, 60, 98-108.
- (2) Weinstock, B. and H. Niki (1972): Carbon-monoxide balance in nature. Science, 176, 290-292.
- (3) Seiler, W. (1974): The cycle of atmospheric Co. Tellus XXVI, 116 ~ 135.
- (4) Fishman, J. and P. J. Crutzen (1978a): Observational Arguments Favoring an Important In-SITU Photochemical Contribution to the Ozone Budget of the Troposphere, submitted to Nature, April.
- (5) Fishman, J. and P. J. Crutzen (1978b): The Distribution of the Hydroxyl Radical in the Troposphere, Atmospheric Science Paper No. 288, Dept. of Atmos. Sci., Colorado State Univ., Fort Collins, Co.
- (6) Wang, C. C., L. I. Davis, Jr., C. H. Wu, S. Japer, H. Niki and B. Weinstock (1975): Hydroxyl Radical Concentrations Measured in Ambient Air, Science, 189, 797-800.
- (7) Perner, D., D. H. Ehhalt, H. W. Pätz, U. Platt, E. P. Roth and A. Volz (1976): OH Radicals in the Lower Troposphere, Geophys. Res. Lett., 3, 466.
- (8) Davis, D. D., W. Heaps and T. McGee (1976): Direct Measurement of OH via an Aircraft Borne Tunable Dye Laser, Geophys. Res. Lett., 3, 331.
- (9) Chamelides, W. L. and D. H. Stedman (1977): Tropospheric

Ozone : Coupling Transport and Photochemistry, J. Geophys. Res., 82, 1787 - 1794 (1977)

- (10) Chameides, W. L. (1978): The Effect of Anthropogenic Carbon Monoxide on the Methane Budget of the Troposphere, Proceedings of the 4th Joint Conference on Remote Sensing of Environmental Pollutants, Amer. Chem. Soc.
- (11) Chameides, W. L., S. L. Liu and R. J. Cicerone (1977): Possible variations in Atmospheric Methane, J. Geophys. Res., 82, 1795 - 1798.
- (12) Washington, W. M. and D. L. Williamson (1977): A description of the NCAR global circulation models. Method in computational physics, vol. 17 - General circulation models of the atmosphere, Ser. ed. B. Alder, S. Fernback and M. Rotenberg, Vol. ed. J. Chang, 111 ~ 72, Academic Press.
- (13) Kasahara, A., T. Sasamori and W. M. Washington (1973): Simulation experiments with a 12-layer stratospheric global circulation model. I. Dynamical effect of the Earth's orography and thermal influence of continentality, J. Atmos. Sci., 30, 1229 - 1251.
- (14) Reynolds, S. D., P. M. Roth and J. H. Seinfeld (1973): Mathematical modeling of photochemical air pollution - I Formulation of the model, Atmos. Environ., 7, 1033 - 1061.
- (15) Sasaki, Y. (1958): An objective analysis based on the variational method, J. Meteor. Soc. Japan, 36, 77 - 88.
- (16) Sasaki, Y. (1970a): Some basic formalisms in numeral variational analysis, Mon. Wea. Rev., 98, 875 - 883.
- (17) Sasaki, Y. (1970b): Numerical variational analysis formulated under the constraints determined by longwave equations

and low-pass filter, Mon. Wea. Rev., 98, 884 - 894.

- (18) Sherman, C. A. (1978): A mass-consistent model for wind field analysis, Mon. Wea. Rev., 104, 784 - 792.
- (19) Dickerson, M. H. (1973): A mass-consistent wind field model for the San Francisco Bay area, UCRL-74265, Lawrence Livermore Laboratory, Calif.
- (20) Dickerson, M. H. (1978): MASCON - A mass consistent atmospheric flux model for regions with complex terrain, J. Appl. Meteor., 17, 241 - 253.
- (21) Liu, C. Y. and W. R. Goodin (1976): An iterative algorithm for objective wind field analysis, Mon. Wea. Rev., 104, 781 - 792.

## 第5章 結語

本編では、 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}$  系のグローバルな輸送現象のモデル化を取り扱った。現在では、局地的な大気汚染の方がより社会の注目を集めやすく、したがってより多くの人によってとりあげられている。局地的な汚染の観点からは、ある決まった狭い領域から抜け出た汚染質は興味の対象とならない。また、汚染源を地域的に分散させることによって注目領域の濃度を下げれば、もうその汚染質は問題とされなくなる。しかし、地球大気全体から見れば、言うまでもなく一度放出された汚染質は global mass balance における入力項の一翼をにない、その影響が理由なく消滅することはないわけである。人間起源の発生量が自然にそなわっている発生量および消滅量にくらべて極めて少ない時代では人工発生源は問題にならないが、それが比較できるほどに大きくなれば自然の化学的なバランスをこわすに到るわけで、大気汚染もグローバルな観点から眺めることが大いに必要である。

$\text{CO}$  は、人間が出す汚染質としては量的に最大の物質であり、グローバルな大気化学に寄与するところの大きい物質であるが、本研究では、

① 第2章第1節で拡散モデルを整理し、用いる渦拡散係数を検討した。第2節では大気中での  $\text{CO}$ - $\text{CH}_4$  系の反応モデルを提案し、モデルに含まれている光分解反応の速度係数を、太陽の天頂角および高度の簡単な関数として与えた。また、計算に必要な  $\text{NO}_x$  や  $\text{O}_3$  の対流圏における分布を整理した。第3節では境界条件を定式化した。予想されるごとく、 $\text{CO}$  や  $\text{CH}_4$  のような水に対して難溶性の気体では、 $\text{SO}_2$  などと違って液側での移動抵抗が aerodynamic な抵抗、surface 抵抗よりもはるかに大きいことが推定された。同様に、植物におおわれた地面でも、 $\text{CO}$  や  $\text{CH}_4$  は土壤中に移行するときの抵抗よりも植物の細胞に溶け込むときの抵抗の方がはるかに大きく、この二つが平行して起こることから、植物中への移行プロセスは無視できることが推定された。第4節では、地表面や圏界面の不規則性をなくすための変数変換を基礎式に施し、その際に生じる項の大きさを検討した。

② 第3章第1節では、空間三次元の2階偏微分方程式の大規模な計算に有利な計

算法を調べ、splitting scheme の概念と一次元有限要素法を組み合わせる方法を提案した。第2節では、具体的にこの方法を適用して、解くべきスキームを導いた。第3節では、ペクレ数の大きな場合に定常問題における解の空間的な振動を防ぐ目的で提案された非対称重み関数の効果を、非定常問題について適用し、調べた。反応項を含む一次元問題に適用した結果、普通の対称重み関数では Pe 数が大きければ解が時間的に振動を始めること、空間的にはソースの近くでまず振動が始まり、それが他の領域に伝わって行くこと、非対称重み関数によってそれが防げること等が明らかになった。

- ③ 第4章第1節では、CO-CH<sub>4</sub>系の反応モデルだけによる計算を行なった。モデルに含まれる21の種の濃度を計算し、O<sub>3</sub>濃度、NO<sub>x</sub>濃度など、いくつかの要因が反応モデルに及ぼす効果を調べた。第2節では、鉛直方向の反応モデルを含む一次元拡散問題を計算し、計算されたOH濃度の鉛直分布を、現在得られているいくつかの実測値と比較した。また、同じくNO<sub>x</sub>プロファイルのOH分布に及ぼす効果および光分解速度定数が高度の関数として与えられたときのOH分布に及ぼす効果を調べた。第3節では仮想的な流れ場、温度場などの計算条件を用いて、三次元のモデルによる数スラップの計算を行なった。地表面および圏界面におけるCO、CH<sub>4</sub>、OHのグローバル濃度分布を示した。また、CO、CH<sub>4</sub>の反応速度のグローバル分布、および経度75°WでのCO、CH<sub>4</sub>の反応速度およびOH濃度の子午面内分布を示した。さらに、圏界面におけるCOフラックスの分布は、圏界面が急激に変化する緯度30°の付近を通して、対流圏—成層圏の物質交換が行なわれるという特性の一端をよく示している。

などのことが明らかになった。

本研究での三次元計算は、仮想的な流れ場を用いた数スラップの計算がなされたのみであり、まだ多くのシミュレーションがなされねばならない。すなわち、複雑な地形や圏界面形を含めたモデル化(regionalな拡散の問題では、ほとんどの場合、地形の準平坦性を仮定してvariable topographyから生じる影響を最小限におさえるという扱いがなされているが、本研究ではそのような仮定を設けなかった)、反応モデルの提案、境界条件の定式化、数値計算法に関する諸問題等、



本研究の大部分が現象のモデル化という面に向けられており、現在進行中の研究の中間報告という性格を持つものと言えぬが、この方面の研究に少しでも益するものがあれば幸いである。三次元計算のプログラムとサブルーチンのフローチャートを Appendix C にあげておく。

モデル化の面でさらに検討されるべきものは、光強度や反応モデルに含まれる種々の物質濃度等に及ぼす雨雲、雨の影響をどのようにモデルに組み込むかということ、さらに、将来の大きな問題としては  $\text{NO}_x$  にも拡散方程式による表現を与えることであろう。数値計算法の面では、三次元問題の例題による種々のスキームの比較検討が望ましい。

最後に、本研究で用いたスキームによる精度のチェックとして排出項、反応項を含まず、完全反射の境界条件と一様風速風向（一次元の場合）および保存的な流れ場（三次元の場合）を用いた次のような計算を行なったことを付記しておく。一様な初期濃度分布が変化するかどうかで調べる。

- (i)  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\rho$  方向のそれぞれの一次元計算で 30 ステップ後の結果、 $\phi$  方向は初期値のまま、 $\theta$ ,  $\rho$  方向は明らかに初期値が減少し、その結果を 1 年間のシミュレーションタイムに外挿して減少量両方とも 0.1% 未満。
- (ii) 一様な topography および tropopause 高さの三次元計算の結果、3 ステップの間厳密に初期値のまま。
- (iii) 現実の topography および tropopause 高さの三次元計算の結果（風速  $u = v = w = 0$ ）、3 ステップの間、厳密に初期値のまま。

なお、本研究において一次元の拡散および反応モデルのみの計算には IBM 370-165 (University of Kentucky, Lexington, Kentucky) を、三次元の計算には CDC 7600 および CRAY 1 (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado) を用いた。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、常に懇切な御指導と励ましを戴きました京都大学教授平岡正勝先生，ならびに京都大学助教授池田有光先生に心からの感謝を捧げます。さらに，協力して下さいました京都大学工学部衛生工学教室平岡研究室の皆様には感謝の意を表する次第です。特に，助手津村和志氏，大学院博士課程古市徹氏とは共に学び，大変に良い刺激を受けました。また，青木伸夫氏（現三井物産）とは実験を共にし，良い思い出となりました。

最後に，本論文の第Ⅱ編は，1977から1978年にかけて，筆者がKentucky大学化学工学科滞在中に行なったものを中心としております。指導して戴いたAssoc. Prof. Leonard K. Petersに尽くせぬ感謝を捧げます。また，このような機会を与えて下さった平岡正勝教授に，再び心からの感謝を捧げる次第であります。

# Appendix A 特殊な線形連立一次方程式の解法

A-1 係数行列が三角行列 (tri-diagonal matrix) の場合  
連立一次方程式を(1)とする。

$$AX = F \quad (1)$$

$$A = \begin{bmatrix} a_1 & c_1 & & \\ b_2 & a_2 & c_2 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & b_{n-1} & a_{n-1} & c_{n-1} \\ & & & b_n & a_n \end{bmatrix} \quad (2)$$

いま、行列  $A$  が次のように二つの bidiagonal 行列の積であらわせるとする。

$$A = L \cdot U = \begin{bmatrix} \alpha_1 & & & \\ b_2 & \alpha_2 & & \\ & b_3 & \alpha_3 & \\ & & \ddots & \ddots \\ & & & b_n & \alpha_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_1 & & \\ & 1 & r_2 & \\ & & \ddots & \ddots \\ & & & 1 & r_{n-1} \end{bmatrix} \quad (3)$$

このとき、

$$\begin{aligned} (a) \quad & \alpha_1 = a_1, \quad r_1 = c_1 / \alpha_1 \\ (b) \quad & \alpha_i = a_i - b_i r_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, n \\ (c) \quad & r_i = c_i / \alpha_i, \quad i = 2, 3, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (4)$$

であることがわかる。ただし、どの  $\alpha_i$  も 0 ではないと仮定する。<sup>\*</sup>

(1) 式の  $A$  に (3) 式を代入すると、

$$LUX = F \quad (5)$$

となる。行列  $U, V$  の性質から, (5) 式は 2 段階で容易に解ける。中間段階の解を  $Y$  として, 次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} UY &= F \\ VX &= Y \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$UY = F$  より,

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= f_1 / \alpha_1 \\ y_i &= (f_i - b_i y_{i-1}) / \alpha_i, \quad i = 2, \dots, n \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

となる。さらに, 最終解は,  $VX = Y$  より,

$$\left. \begin{aligned} x_n &= y_n \\ x_j &= y_j - \beta_j x_{j+1}, \quad j = n-1, n-2, \dots, 1 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

となる。

\* 行列  $A$  において,

$$\begin{aligned} |a_1| &> |c_1| > 0 \\ |a_i| &\geq |b_i| + |c_i|, \quad b_i c_i \neq 0, \quad i = 2, 3, \dots, n-1 \\ |a_n| &> |b_n| > 0 \end{aligned}$$

が成り立てば,  $\det(A) \neq 0$  で, かつ

$$|\beta_j| < 1, \quad |a_i| - |b_i| < |\alpha_i| < |a_i| + |b_i|$$

である。

A-2 係数行列が擬似三角行列 (semi-tri-diagonal matrix) の場合  
連立一次方程式を(1)とする。

$$A\mathbf{x} = \mathbf{F} \quad (1)$$

$$A = \begin{bmatrix} a_1 & c_1 & & & \\ b_2 & a_2 & c_2 & & \\ & b_3 & a_3 & c_3 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & b_{n-1} & a_{n-1} & c_{n-1} \\ D & & & & b_n & a_n \end{bmatrix} \quad (2)$$

行列Aは、純粹の tri-diagonal でなく、左下の角に non-zero の要素Dを持つ。  
いま、Aが次のように二つの行列の積であらわせると仮定する。

$$A = LU = \begin{bmatrix} \alpha_1 & & & & \\ b_2 & \alpha_2 & & & \\ & b_3 & \alpha_3 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & b_{n-1} & \alpha_{n-1} \\ \delta_1 & \delta_2 & \cdots & \delta_{n-1} & \delta_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 & & & \\ & 1 & \gamma_2 & & \\ & & 1 & \gamma_3 & \\ & & & \ddots & \ddots \\ & & & & 1 & \gamma_{n-2} \\ & & & & & 1 & \gamma_{n-1} \\ & & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

このとき、

$$\begin{aligned} (a) \quad & \alpha_1 = a_1, \quad \gamma_1 = c_1 / \alpha_1 \\ (b) \quad & \alpha_i = a_i - b_i \gamma_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, n-1 \\ (c) \quad & \gamma_i = c_i / \alpha_i, \quad i = 2, 3, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (4)$$

(a)~(c)で  $\alpha_i, \gamma_i$  を計算した後、(d)~(f)で  $\delta_i$  を計算する。

$$\begin{aligned} (d) \quad & \delta_1 = D \\ (e) \quad & \delta_i = -\delta_{i-1} \gamma_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, n-2 \\ (f) \quad & \delta_{n-1} = b_n - \delta_{n-2} \gamma_{n-2} \end{aligned} \quad (5)$$

A-3 係数行列がブロック三角行列 (block-tri-diagonal matrix) の場合

$$AX = F \quad (1)$$

$$A = \begin{bmatrix} A_1 & C_1 & & & \\ B_2 & A_2 & C_2 & & \\ & B_3 & A_3 & C_3 & \\ & & B_{n-1} & A_{n-1} & C_{n-1} \\ & & & B_n & A_n \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$X = \begin{bmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix}, \quad F = \begin{bmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_n \end{bmatrix} \quad (3)$$

いま, ブロック行列  $A_i, B_i, C_i$  はすべて  $m \times m$  行列とする。また,  $X_i, F_i$  は同じく  $m$  次元列ベクトルとする。行列  $A$  が次のように二つの行列の積に書けるとすると、

$$A = LU = \begin{bmatrix} L_1 & & & & \\ B_2 & L_2 & & & \\ & B_3 & L_3 & & \\ & & B_{n-1} & L_{n-1} & \\ & & & B_n & L_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} I_1 & \Pi_1 & & & \\ & I_2 & \Pi_2 & & \\ & & I_3 & \ddots & \\ & & & \ddots & \Pi_{n-1} \\ & & & & I_n \end{bmatrix} \quad (4)$$

である。このとき、

$$\begin{aligned}
(a) \quad \mathcal{A}_1 &= A_1, \quad \Pi_1 = A_1^{-1} C_1 \\
(b) \quad \mathcal{A}_i &= A_i - B_i \Pi_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, n \\
(c) \quad \Pi_i &= \mathcal{A}_i^{-1} C_i, \quad i = 2, 3, \dots, n-1
\end{aligned} \tag{5}$$

である。 $\det(\mathcal{A}_i) \neq 0, i = 1, \dots, n,$  と仮定する。

(4)式を(1)式に代入すれば,

$$L U X = F \tag{6}$$

となる。(A-1), (A-2)の場合と同じく, まず  $L Y = F$  の解を求める。

$$\begin{aligned}
Y_1 &= \mathcal{A}_1^{-1} F_1 \\
Y_i &= \mathcal{A}_i^{-1} (F_i - B_i Y_{i-1}), \quad i = 2, 3, \dots, n
\end{aligned} \tag{7}$$

最終解は,  $U X = Y$  より,

$$\begin{aligned}
X_n &= Y_n \\
X_i &= Y_i - \Pi_i X_{i+1} \quad i = n-1, n-2, \dots, 1
\end{aligned} \tag{8}$$

となる。

$$(9) \quad \delta_n = a_n - \delta_{n-1} \delta_{n-1}$$

$A^{-1}$  の tri-diagonal matrix の場合と同じく, (3) を (4) に代入すると,

$$LUX = F \quad (6)$$

となる。 $LY = F$  の解は,

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1 / \alpha_1 \\ y_i &= (f_i - b_i y_{i-1}) / \alpha_i, \quad i=2, 3, \dots, n-1 \\ y_n &= (f_n - \sum_{j=1}^{n-1} \delta_j y_j) / \delta_n \end{aligned} \quad (7)$$

最終解  $X$  は,  $UX = Y$  より,

$$\begin{aligned} x_n &= y_n \\ x_i &= y_i - \delta_i x_{i+1}, \quad i=n-1, n-2, \dots, 1 \end{aligned} \quad (8)$$

となる。



Appendix B. Program list for the calculation of CO-CH<sub>4</sub>  
reaction system by B.D.F. method.

ISEE3761 JOB /DIFFUS / STOP 78303,2121 CPU 0MIN 05.00SEC

```

* UNIVERSITY OF KENTUCKY *
* COMPUTING CENTER *
*
* S/370 ACCOUNTING *
* RELEASE 21.80 *
* 6320-5000R *
* 300CT78 *
*
* H-0416 *
* DIFFUS *
* KITADA *
*
* TIME HRS,MIN,SEC *
*
* START 9.21.04PM *
* FINISH 9.21.45PM *
*
* CPU TIME BY JOB STEP *
*
* GD 0.00.35 *
*
* ELAPSED 0.00.36 *
* CPU 0.00.05 *
* EXCPS 00000000 *
*
* CPU TIME=00.0014 HRS *
*

```

```

*JOB * TIME=(.5)
C B.D.F. METHOD
1 COMMON X(9,25)/BLOCK1/AL(6,7)
2 REAL*8 X,AL
3 REAL*8 XC(25),AA(25),T(8),G(6,7),XX(25),XP(25),Y(6),H(8)
4 REAL*8 CJ,TT,HH,YMAX,XXX(9,25),HHH(8),TTT(8),XM(25)
5 COMMON /BLOCK5/E2(25)
6 COMMON /BLOCK6/FF,FFF,FCH(15)
7 REAL*8 FF,FFF,FCH,FCHM(15)
8 REAL*8 E2
9 LS=1
10 M=21
11 READ 1,(XC(I),I=1,M)
12 READ 2,(AA(I),I=1,M)
13 1 FORMAT(5D10.3)
14 2 FORMAT(5D10.3)
15 CJ=0.01
16 TT=1.72808
17 HH=10.
18 DO 100 I=2,7
19 100 H(I)=0.
20 H(1)=HH
21 K=1
22 N=1
23 DO 110 I=1,8
24 110 T(I)=0.
25 T(1)=H(1)
26 DO 120 I=1,6
27 120 DO 120 J=1,7
28 AL(I,J)=0.
29 120 G(I,J)=0.
30 DO 130 I=2,8
31 DO 130 J=1,25
32 130 X(I,J)=0.
33 DO 270 I=1,M
34 270 X(2,I)=XC(I)
35 AL(1,1)=1.
36 AL(1,2)=1.
37 READ 4000,(XC(I),I=1,M)
38 4000 FORMAT(5D10.3)
39 PRINT 31
40 31 FORMAT(1H0,17X,2HCT,10X,3HCH4,9X,4HCH2O,3X,2HNO,10X,3HNO2,9X,
41 12H73,13X,4HCO(1),8X,1HC,11X,2HCH,10X,3HCH3//14X,5HCH3O2,7X,4HCH3,
42 9X,3HCH2,9X,3HHCO,7X,1HH,11X,4HHNO2,9X,4HH2O2,9X,4HHNO3,8X,
43 7HNO3,5X,4HH2O5//14X,6HHO2NC2)
44 CALL RATE(T)
45 CALL NFUNCTION(XC,XX,CJ,M,LL,HH,K,T)
46 DO 140 I=1,M

```

```

43 140 X(1,1)=XX(1)
45 DC 141 I=1,M
46 141 XM(1)=X(1,1)*6,D20
47 DC 142 I=1,14
48 142 FCHM(1)=FCH(1)*6,E20
49 DD INT 10,T(1),(X(1,1),I=1,M),(XM(1),I=1,M),H(1),K,N,LL,FF,FFF
50 1, (FCH(1),I=1,14),(FCHM(1),I=1,14)
70 FCHMAT(1H0,2X,2HT=.010,3
1/5X,10D12,5/5X,10D12,5/5X,D12,5/5X,10D12,5/5X,10D12,5/5X,D12,5
/2X,3HHH=.010,3,2X,2MK=.1X,11,2X,
22HN=.2X,
314,2X,3HLL=.14,2X,3HFF=.013,5,2X,4HFFF=.013,5/5H FCH ,10D12,5/
45X,4D12,5/5H FCHM,10D12,5/5X,4D12,5)
N=2
HH=1400,
1000 K=N
DC 150 I=1,M
150 XC(1)=X(1,1)
DC 160 J=2,8
DC 160 I=1,M
160 XXX(J,1)=X(J,1,1)
DC 161 J=2,8
DC 161 I=1,M
161 X(J,1)=XXX(J,1)
DC 170 I=2,7
170 HHH(I)=H(I-1)
DC 171 I=2,7
171 H(I)=HHH(I)
H(1)=HH
DC 180 I=2,8
180 TTT(I)=T(I-1)
DC 191 I=2,8
191 T(I)=TTT(I)
T(I)=T(1)+H(1)
CALL CAT1(T,K)
CALL RATE(T)
CALL NEWTON(X0,XX,CJ,M,LL,HH,K,T)
DC 230 I=1,M
230 X(1,1)=XX(1)
DC 230 I=1,M
230 XM(1)=X(1,1)*6,D20
DC 240 I=1,14
240 FCHM(1)=FCH(1)*6,E20
DD INT 10,T(1),(X(1,1),I=1,M),(XM(1),I=1,M),H(1),K,N,LL,FF,FFF
1, (FCH(1),I=1,14),(FCHM(1),I=1,14)
40 FCHMAT(1H0,2X,2HT=.010,3
1/5X,10D12,5/5X,10D12,5/5X,D12,5/5X,10D12,5/5X,10D12,5/5X,D12,5
/2X,3HHH=.010,3,2X,2MK=.1X,11,2X,
22HN=.2X,
314,2X,3HLL=.14,2X,3HFF=.013,5,2X,4HFFF=.013,5/5H FCH ,10D12,5/
45X,4D12,5/5H FCHM,10D12,5/5X,4D12,5)
N=41
IF(N,LF,6) GO TO 1100
AL=3
NN=1
N=7
100 CONTINUE
IF(X(1,6)=.0,3) GO TO 4100
DC 190 I=1,M
190 XC(1)=X(1,1)
4100 CONTINUE
DC 200 J=2,8
DC 200 I=1,M
200 XXX(J,1)=X(J-1,1)
DC 201 J=2,8
DC 201 I=1,M
201 X(J,1)=XXX(J,1)
DC 210 I=2,7
210 HHH(I)=H(I-1)
DC 211 I=2,7
211 H(I)=HHH(I)
H(1)=HH
DC 220 I=2,8
220 TTT(I)=T(I-1)
DC 221 I=2,8
221 T(I)=TTT(I)
T(I)=T(1)+H(1)
CALL CAT1(T,K)
CALL CGT1(G,T,K)
CALL CXP(G,XP,M,K)
CALL RATE(T)
CALL NEWTON(X0,XX,CJ,M,LL,HH,K,T)
DC 230 I=1,M
230 X(1,1)=XX(1)
CALL DSS(XP,T,H,TT,K,Y,M,AA)
IF(K,50,1) GO TO 1400
IF(K,=G,4) GO TO 1500
1400 LK=0

```

```

120      KK=K+LK
121      CONTINUE
122      CALL CGU(G,T,KK)
123      KK=KK+1
124      CALL CXP(G,XD,M,KK)
125      CALL DSS(XP,T,H,TT,KK,Y,M,/A)
126      IF(KK,FG,6) GO TO 1700
127      GO TO 1600
128      CONTINUE
129      IF(K,FG,1) GO TO 1400
130      LK=0
131      KK=K-LK
132      CONTINUE
133      CALL CGU(G,T,KK)
134      KK=KK-1
135      CALL CXP(G,XD,M,KK)
136      CALL DSS(XP,T,H,TT,KK,Y,M,/A)
137      IF(KK,FG,1) GO TO 1900
138      GO TO 1900
139      CONTINUE
140      IF(Y(1)-Y(2)) 2000,2000,2100
141      2000 YMAX=Y(2)
142      KKK=2
143      GO TO 2200
144      YMAX=Y(1)
145      KKK=1
146      CONTINUE
147      DO 240 I=3,6
148      IF(Y(KKK)-Y(I)) 2300,2300,2400
149      2300 YMAX=Y(I)
150      KKK=I
151      GO TO 240
152      2400 YMAX=Y(KKK)
153      240 CONTINUE
154      IF(KKK-K) 2500,2600,2700
155      2500 KX=K-KKK
156      DO 250 I=1,KX
157      KY=K(I-1)
158      CALL CAD(T,KY)
159      250 CONTINUE
160      GO TO 2800
161      2600 CONTINUE
162      GO TO 2800
163      2700 KX=KKK-K
164      DO 260 I=1,KX
165      KY=K(I-1)
166      CALL CAL(T,KY)
167      260 CONTINUE
168      2800 CONTINUE
169      DO 231 I=1,M
170      231 XM(I)=X(1,I)*6.D20
171      DO 232 I=1,14
172      232 FCHM(I)=FCH(I)*6.E20
173      PRINT 50,T(1),(X(1,I),I=1,M),(XM(I),I=1,M),H(1),K,N,LL,FF,FFF
174      50 FCHMAT(1H0,2X,3HT=.D10,3
175      1/5X,10D12.5/5X,10D12.5/5X,.D10,5/5X,10D12.5/5X,10D12.5/
176      2X,3HHF=.D10,3,2X,2HK=.1X,11,2X,
177      314,2X,3HLL=.14,2X,3HFF=.D13,5,2X,4HFFF=.D13,5/5H FCH ,10D12.5/
178      45X,10D12.5/5H FCHM,10D12.5/5X,4D12.5)
179      IF(T(1),GF,TT) GO TO 3000
180      NL=NL+1
181      2900 HH=H(1)+Y(KKK)
182      IF(HH,LT,2,160D4,AND,HH,GT,1,8D3) GO TO 3100
183      IF(HH,GE,2,160D4) GO TO 3200
184      IF(HH,LE,1,8D3) GO TO 3300
185      3200 HH=2,160D4
186      GO TO 3100
187      3300 HH=1,8D3
188      3100 CONTINUE
189      HH=2,16D4
190      K=KKK
191      NN=1
192      NN=NN+1
193      GO TO 3100
194      3000 CONTINUE
195      STOP
196      END
197
198      SUBROUTINE NEWTON(XD,X,CJ,M,LL,HH,K,T)
199      REAL R X(25),XD(25),F(25),FD(25,25),FX(25),A(25,26),XX(25),CJ,
200      1CC,HH,T(3)
201      LL=1
202      NN=1
203      GO TO 10
204      11 LL=LL+1
205      IF(LL,GT,16) STOP

```

```

200      DO 25 I=1,M
201      26 XC(I)=X(I)
202      10 CONTINUE
203      CALL FUN(F,XC,HH,K,T)
204      CALL FUN(FD,XC,HH,K)
205      DO 20 I=1,M
206      FX(I)=0.
207      DO 20 J=1,M
208      20 FX(I)=FX(I)+FD(I,J)*XC(J)
209      DO 27 I=1,M
210      DO 27 J=1,N
211      27 A(I,J)=0.
212      DO 21 I=1,M
213      21 A(I,N)=FX(I)-F(I)
214      DO 22 I=1,M
215      DO 22 J=1,M
216      22 A(I,J)=FD(I,J)
217      CALL GAUFLE(A,M,N)
218      DO 23 I=1,M
219      23 X(I)=A(I,N)
220      DO 24 I=1,M
221      IF(X(I).EQ.0.) GO TO 29
222      XX(I)=CABS((X(I)-X(I))/X(I))
223      GO TO 24
224      29 XX(I)=CABS(X(I))
225      24 CONTINUE
226      CC=DMAX1(XX(1),XX(2))
227      DO 25 I=1,M
228      25 CC=DMAX1(CC,XX(I))
229      IF(CC.GT.CJ) GO TO 11
230      RETURN
231      END

232      SUBROUTINE GAUFLE(A,M,N)
233      REAL*8 A(25,25)
234      REAL*8 AA,AAA,AAAA
235      REAL*8 B(25),C(25),AA1,AA2
236      DIMENSION I(25)
237      DO 100 I1=1,M
238      100 I(I1)=I1
239      DO 10 I1=1,M
240      AA=A(I1,I1)
241      AA1=CABS(AA)
242      IF(AA1.GT.0.) GO TO 100
243      I10=I1+1
244      DO 200 I10=I10,M
245      AA2=CABS(A(I1,I10))
246      IF(AA2.GT.0.) GO TO 200
247      I11=I(I1)
248      I(I1)=I(I10)
249      I(I10)=I1
250      I11=I10
251      GO TO 110
252      200 CONTINUE
253      110 CONTINUE
254      DO 210 I11=1,M
255      210 B(I11)=A(I11,I11)
256      DO 220 I11=1,M
257      220 A(I11,I11)=A(I11,I1)
258      DO 230 I11=1,M
259      230 A(I11,I1)=B(I11)
260      AA=A(I1,I1)
261      100 CONTINUE
262      DO 20 I2=1,N
263      20 A(I1,I2)=A(I1,I2)/AA
264      IF(I1.EQ.M) GO TO 10
265      I1=I1+1
266      DO 30 I3=1,M
267      IF(A(I3,I1).EQ.0.) GO TO 30
268      AAA=A(I3,I1)
269      DO 31 I4=1,N
270      A(I3,I4)=A(I3,I4)-AAA*A(I1,I4)
271      31 CONTINUE
272      30 CONTINUE
273      10 CONTINUE
274      MM=M-1
275      DO 40 J1=1,MM
276      MMM=M-J1
277      DO 50 J2=1,MMM
278      IF(A(J2,M-J1+1).EQ.0.) GO TO 50
279      AAAA=A(J2,M-J1+1)
280      A(J2,M-J1+1)=A(J2,M-J1+1)-AAAA*A(M-J1+1,M-J1+1)
281      MMMM=M+1
282      DO 60 J3=MMMM,N
283      A(J2,J3)=A(J2,J3)-AAAA*A(M-J1+1,J3)
284      60 CONTINUE
285      50 CONTINUE
286      40 CONTINUE
287      DO 240 I13=1,M

```

```

297       IF(I(I13).EQ.I13) GO TO 250
298       I11=I(I13)
299       C(I11)=A(I13,N)
300       GO TO 240
301     250 C(I13)=A(I13,N)
302     240 CONTINUE
303       DO 260 I14=1,M
304     260 A(I14,N)=C(I14)
305       RETURN
306     END

307     SUBROUTINE DSS(XP,T,H,TT,K,Y,M,AA)
308     COMMON X(R,25)
309     COMMON /BLOCK5/E2(25)
310     REAL*8 E2
311     REAL*8 F1(25),X,XP(M),T(8),H(8),Y(6),AA(25),TT
312     DO 10 I=1,M
313   10 F1(I)=H(1)*(X(I)-XP(I))/(T(1)-T(2+K))
314     DO 11 I=1,M
315   11 F1(I)=CABS(F1(I))
316     DO 20 I=1,M
317   IF(F1(I).EQ.0.) GO TO 19
318     E2(I)=(AA(I)+H(1)/(E1(I)+TT))*4(1./K)
319     GO TO 20
320   19 E2(I)=1.0D 10
321   20 CONTINUE
322     Y(K)=DMIN1(CABS(E2(1)),CABS(E2(2)))
323     DO 30 I=1,M
324   30 Y(K)=DMIN1(Y(K),CABS(E2(I)))
325     RETURN
326     END

327     SUBROUTINE CGU(G,T,K)
328     REAL*8 G(6,7),T(8)
329     KK=K+1
330     DO 10 J=1,KK
331   10 G(K+1,J)=G(K,J)*(T(1)-T(1+K+2))/(T(1+J)-T(1+K+2))
332     G(K+1,K+2)=1.
333     DO 20 J=1,KK
334   20 G(K+1,K+2)=G(K+1,K+2)-G(K+1,J)
335     RETURN
336     END

337     SUBROUTINE CGD(G,T,K)
338     REAL*8 G(6,7),T(8)
339     DO 10 J=1,K
340   10 G(K-1,J)=G(K,J)*(T(1+J)-T(1+K+1))/(T(1)-T(1+K+1))
341     RETURN
342     END

343     SUBROUTINE CXP(G,XP,N,K)
344     COMMON X(R,25)
345     REAL*8 G(6,7),XF(M),X
346     KK=K+1
347     DO 10 I=1,M
348   XP(I)=0.
349     DO 10 J=1,KK
350   10 XP(I)=XP(I)+G(K,J)*X(J+1,I)
351     RETURN
352     END

353     SUBROUTINE CAT1(T,K)
354     COMMON /BLOCK1/AL(6,7)
355     REAL*8 AL,T(8)
356     KK=K+1
357     DO 10 J=1,K
358   10 AL(K,J+1)=(T(1)-T(2))/(T(1)-T(1+J))
359     IF(K.EQ.1) GO TO 13
360     DO 11 J=1,K
361   11 I=1,K
362   IF(J.EQ.1) GO TO 11
363     AL(K,J+1)=AL(K,J+1)*(T(1)-T(1+I))/(T(1+J)-T(1+I))
364   11 CONTINUE
365   13 AL(K,1)=0.
366     DO 12 J=2,KK
367   12 AL(K,1)=AL(K,1)-AL(K,J)
368     RETURN
369     END

370     SUBROUTINE CGT1(G,T,K)
371     REAL*8 G(6,7),T(8)
372     KK=K+1
373     DO 10 J=1,KK
374   10 G(K,J)=1.
375     DO 11 J=1,KK
376   11 I=1,KK
377   IF(J.EQ.1) GO TO 11
378     G(K,J)=G(K,J)*(T(1)-T(1+I))/(T(1+J)-T(1+I))

```

```

363 11 CONTINUE
370 RETURN
371 END

372 SUBROUTINE CAU(T,K)
373 COMMON /BLOCK1/AL(5,7)
374 REAL*8 AL,T(8)
375 KK=K+1
376 DO 10 J=1,K
377 10 AL(K+1,J+1)=AL(K,J+1)*(T(1)-T(1+K+1))/(T(1+J)-T(1+K+1))
378 AL(K+1,1)=AL(K,1)-(T(1)-T(2))/(T(1)-T(1+K+1))
379 AL(K+1,K+2)=-AL(K+1,1)
380 DO 20 J=2,KK
381 20 AL(K+1,K+2)=AL(K+1,K+2)-AL(K+1,J)
382 RETURN
383 END

384 SUBROUTINE CAD(T,K)
385 COMMON /BLOCK1/AL(5,7)
386 REAL*8 AL,T(8)
387 KK=K-1
388 DO 10 J=1,KK
389 10 AL(K-1,J+1)=AL(K,J+1)*(T(1+J)-T(1+K))/(T(1)-T(1+K))
390 AL(K-1,1)=AL(K,1)+(T(1)-T(2))/(T(1)-T(1+K))
391 RETURN
392 END

393 SUBROUTINE FUN(F,Y,HH,K,T)
394 REAL*8 F(25),Y(25),YY(25),T(8)
395 COMMON X(8,25)/BLOCK1/AL(6,7)
396 COMMON /BLOCK2/R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11,R12,R13,R14,
R16,R17,R18,R19,R20,R21,R22,R100,R101,R102,R110,R111,R120,R130,
R131,R140,R142,R143,R144,R145,R146,R147
397 COMMON /BLOCK4/CM,H2,H2C,CNCX,CC3S
398 COMMON /BLOCK5/FF,FFF,FCH(15)
399 REAL*8 FF,FFF,FCH
400 REAL*8 X,AL,HH
401 DO 10 I=1,25
402 F(I)=0.
403 YY(I)=0.
404 10 KK=K+1
405 DO 20 I=1,25
406 DO 20 J=2,KK
407 YY(I)=YY(I)+AL(K,J)*X(J,I)/HH
408 20 CONTINUE
409 FF=R11*Y(3)+R13*Y(14)+R2-R14*Y(1)*Y(9)
410 F(1)=AL(K,1)*Y(1)/HH+YY(1)+R11*Y(3)+R13*Y(14)+R2-R14*Y(1)*Y(9)
411 FFF=-R5*Y(2)-Y(9)
412 F(2)=AL(K,1)*Y(2)/HH+YY(2)-R5*Y(2)*Y(9)
413 F(4)=CNCX*CM/(1.+R21*Y(6)/R18)-Y(4)
414 F(5)=CNCX*CM-Y(4)-Y(5)
415 F(6)=CNCX-Y(6)
416 F(7)=R1*Y(6)/(R2+H20+R3*CM)-Y(7)
417 F(8)=(R3*Y(7)+CM+R18*Y(5))/(R4+R2*CM)-Y(8)
418 F(12)=R142*Y(5)*Y(6)-R143*Y(5)*Y(19)+R144*Y(20)-R147*Y(19)*Y(4)
419 C(20)=R143*Y(5)*Y(19)-R144*Y(20)-R145*Y(20)*H20
420 F(21)=R110*Y(17)*Y(5)-R111*Y(21)
421 IF (F(5).EQ.0.) GO TO 30
422 F(3)=
+R9*Y(12)+R2-R10*Y(3)-R11*Y(3)-R12*Y(3)+
3Y(9)
423 FCH(1)=2.*R2*Y(7)+H2C
424 FCH(2)=R19*Y(13)*Y(4)
425 FCH(3)=R102*Y(16)
426 FCH(4)=R120*Y(13)*Y(6)
427 FCH(5)=2.*R130*Y(17)
428 FCH(6)=R146*Y(19)
429 FCH(7)=-R5*Y(2)*Y(9)
430 FCH(8)=-R12*Y(7)*Y(9)
431 FCH(9)=-R14*Y(1)*Y(9)
432 FCH(10)=-R16*Y(13)*Y(9)
433 FCH(11)=-2.*R22*Y(9)*Y(9)*CM
434 FCH(12)=-R100*Y(4)*Y(9)
435 FCH(13)=-R131*Y(17)*Y(9)
436 FCH(14)=-R140*Y(5)*Y(9)
437 C(3)=FCH(1)+FCH(2)+FCH(3)+FCH(4)+FCH(5)+FCH(6)+FCH(7)+FCH(8)
+1+FCH(9)+FCH(10)+FCH(11)+FCH(12)+FCH(13)+FCH(14)
438 F(10)=R5*Y(2)*Y(9)-R4*Y(10)*C2*CM
439 F(11)=R6*Y(10)+R2*CM-R7*Y(11)*Y(4)-2.*R8*Y(11)*2
440 F(12)=R7*Y(11)*Y(4)+2.*R8*Y(11)*2-R9*Y(12)*R2
441 F(13)=R9*Y(12)+R2+R13*Y(14)*R2-R16*Y(13)*Y(9)-2.*R17*Y(17)*2-
R19*Y(13)*Y(4)+R20*Y(15)+R2*CM-R120*Y(13)*Y(6)+R131*Y(17)*Y(9)
+2R110*Y(13)*Y(5)+R111*Y(21)
442 F(14)=R10*Y(7)+R12*Y(3)*Y(9)-R13*Y(14)+R2
443 F(15)=R10*Y(7)+R14*Y(1)*Y(9)-R20*Y(15)+R2*CM
444 F(16)=R100*Y(9)*Y(4)+2.*R101*Y(4)*Y(5)+R20-R102*Y(16)
445 F(17)=R22*Y(9)*Y(9)+CM+R17*Y(13)*Y(13)-R130*Y(17)-R131*Y(17)*
1Y(3)

```

```

446 F(18)=R140*Y(9)*Y(5)+2.*R145*Y(20)*H20-R146*Y(18)
447 GO TO 31
448
449 30 F(9)=-Y(9)
450 F(10)=-Y(10)
451 F(11)=-Y(11)
452 F(12)=-Y(12)
453 F(13)=-Y(13)
454 F(14)=-Y(14)
455 F(15)=-Y(15)
456 F(16)=-Y(16)
457 F(17)=-Y(17)
458 F(18)=-Y(18)
459 F(3)=X(2,3)-Y(3)
460 31 CONTINUE
461 RETURN
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

```

```

531      FD(13,15)=R20+Q2*CM
532      FD(13,17)=P131*Y(9)
533      FD(13,21)=R111
534      FD(14,3)=P10+R12*Y(9)
535      FD(14,9)=P12*Y(3)
536      FD(14,14)=-R13*Q2
537      FD(15,1)=R14*Y(9)
538      FD(15,7)=P10
539      FD(15,9)=P14*Y(1)
540      FD(15,15)=-R20+Q2*CM
541      FD(16,4)=R100*Y(9)+2.*R101*Y(5)*H2O
542      FD(16,5)=2.*R101*Y(4)*H2O
543      FD(16,9)=R100*Y(4)
544      FD(16,16)=-R102
545      FD(17,3)=2.*R22*Y(3)+CM-R131*Y(17)
546      FD(17,13)=2.*R17*Y(13)
547      FD(17,17)=-P130-R131*Y(9)
548      FD(18,5)=R140*Y(9)
549      FD(18,9)=R140*Y(5)
550      FD(18,18)=-R146
551      FD(18,20)=2.*R145*H2O
552      GO TO 31
553
30      FD(9,9)=-1.
554      FD(10,10)=-1.
555      FD(11,11)=-1.
556      FD(12,12)=-1.
557      FD(13,13)=-1.
558      FD(14,14)=-1.
559      FD(15,15)=-1.
560      FD(16,16)=-1.
561      FD(17,17)=-1.
562      FD(18,18)=-1.
563      FD(3,7)=-1.
564
31      CONTINUE
565      RETURN
566
567      SUBROUTINE RATE(T)
568      REAL R, T(A)
569
1      COMMON /BLOCK2/R1,R2,R3,R4,R5,R6,R7,R8,R9,R10,R11,R12,R13,R14,
1R16,R17,R19,R19,R20,R21,R22,R100,R101,R102,R110,R111,R120,R130,
2R131,R140,R142,R143,R144,R145,R146,R147
2      COMMON /BLOCK4/CM,Q2,H2O,CNEX,C35
570
571      ZM=0.
572      Z=ZM*100.
573      GAM=0.6/1.74
574      TEO=227.
575      CMQ=0.042
576      GRA=980.
577      GAS=2.870456
578      TE=TEO-GAM*Z
579      CM=CMQ*(TE/TEO)**(GRA/GAS/GAM-1.)
580      Q2=CM*0.2
581      H2O = 6.11*10.**((7.5*(TE - 273.)/ (TE - 35.7)) /
11017.*CM + 0.5
      CNEX = -2.08333E-17*ZM + 1.E2+5.E-11
592      C35=CM+.25,E-9
593      THL=1.141592/4.
594      THH=2.*3.141592/8.64E4*T(1)
595      TH=0.
596      THD=0.
597
598      TH= SIN(THD)+ SIN(THL)+ COS(THD)+ COS(THL)+ COS(THH)
599      IF(TH.LT.0.05) GO TO 100
600      AA1= 4.173-0.64*(ABS(ZM /10000.-2.))**2.
601      A1=1.-SQRT(AA1)
602      FB1= 2.69924E-7-4.E-8*(ABS(ZM /10000.-0.375))**2.
603      R1=-1.25E-4+SQRT(FB1)
604      AA10= 0.780625-0.16*(ABS(ZM /10000.-2.))**2.
605      A10=1.-SQRT(AA10)
606      RB10= 7.1747E-9-1.6E-9*(ABS(ZM /10000.-0.75))**2.
607      R10=-4.E-5+SQRT(RB10)
608      AA11= 0.7631144-0.16*(ABS(ZM /10000.-1.375))**2.
609      A11=1.-SQRT(AA11)
610      RB11= 1.693913E-7-4.E-8*(ABS(ZM /10000.-0.975))**2.
611      R11=-2.5E-4+SQRT(RB11)
612      AA19= 1.258-0.16*(ABS(ZM /10000.-2.15))**2.
613      A19=1.-SQRT(AA19)
614      RB19= 0.0210223-1.6E-3*(ABS(ZM /10000.-1.15))**2.
615      R19=-12.2E-2+SQRT(RB19)
616      AA130=0.539284-0.16*(ABS(ZM /10000.-1.75))**2.
617      A130=1.-SQRT(AA130)
618      RB130=2.540534E-9-4.E-10*(ABS(ZM /10000.-0.75))**2.
619      R130=-1.E-5+SQRT(RB130)
620      R1= R1*EXP(-A1/TH)
621      R10= R10*EXP(-A10/TH)
622      R11= R11*EXP(-A11/TH)
623      R19= R19*EXP(-A19/TH)
624      R130= R130*EXP(-A130/TH)

```

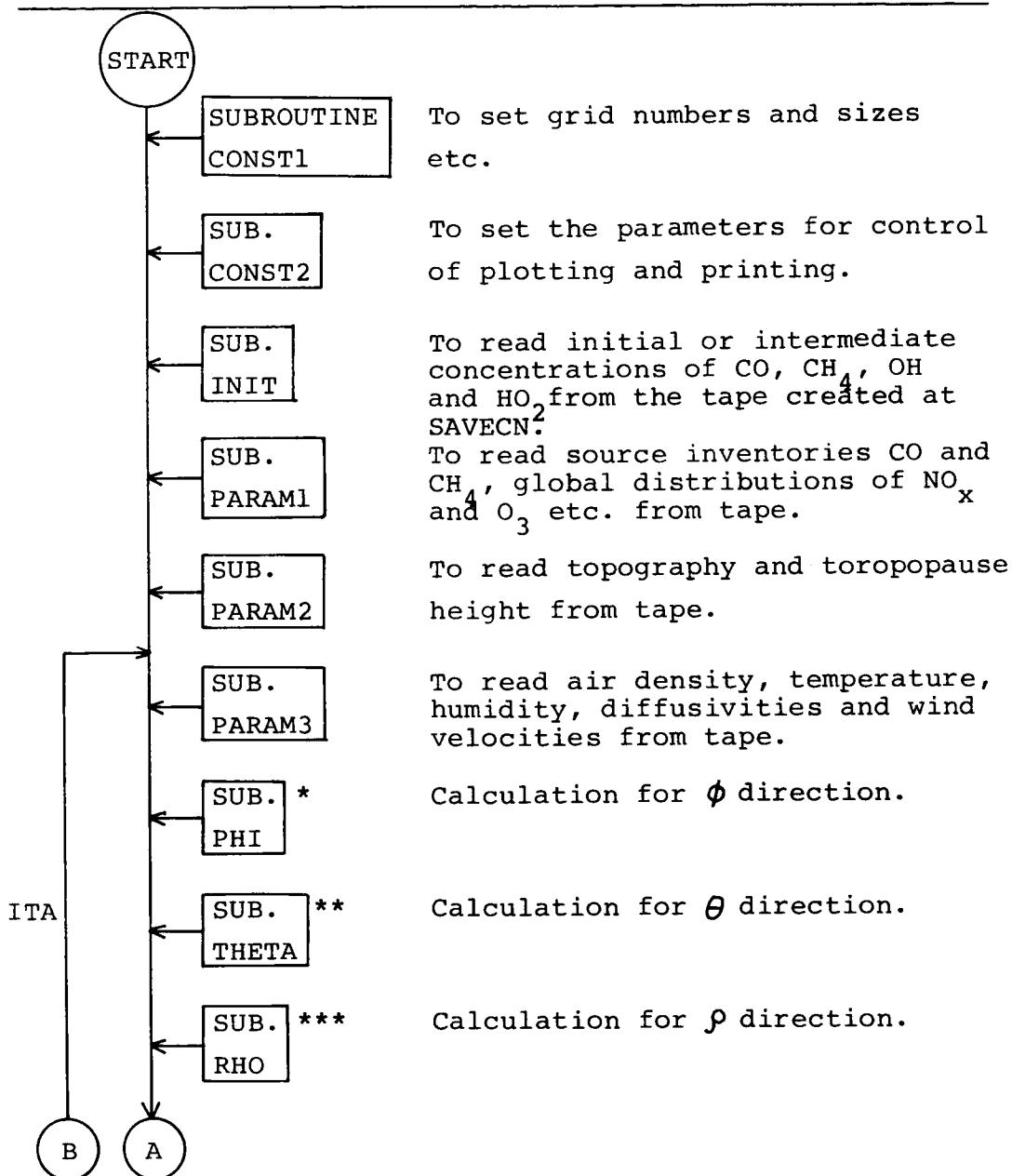


```

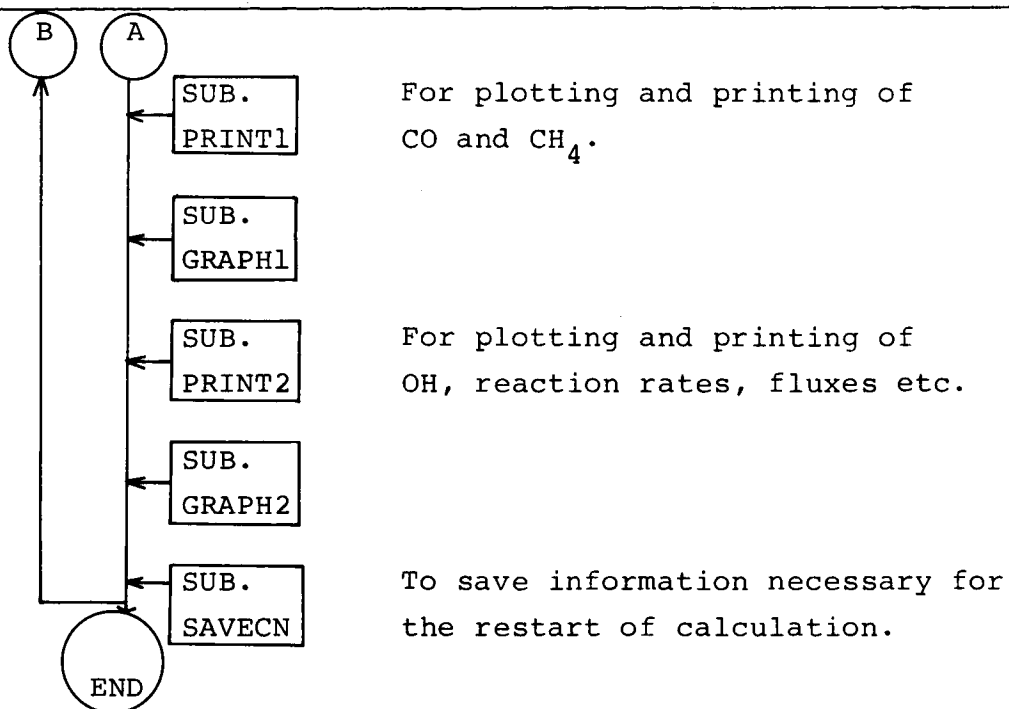
615      R146=(2.48E-7+3.77E-10*ZM-2.83E-14*ZM**2,)*TM
616      R102=(0.275E-2+0.825E-5*ZM-0.75E-10*ZM**2)*TM
617      GC TO 101
618
619      100 R1=0,
620          R10=0,
621          R11=0,
622          R13=0,
623          R102=0,
624          R130=0,
625          R146=0,
626      101 CONTINUE
627      R2=1.4E11
628      R3=1.2E10*EXP(107./TE)
629      R4=2.4E7*EXP(510./TE)
630      R5=1.4E6*EXP(-1710./TE)
631      R6=1.32E9
632      R7=1.98E0*EXP(-500./TE)
633      R8=9.4E7
634      R9=9.4E7*EXP(-3300./TE)
635      R12=1.8E10*EXP(-250./TE)
636      R13=3.42E9
637      R14=1.3E8*EXP(-115./TE)+2.6E9*CM
638      R15=8.3E4
639      R16=1.8E10
640      R17=1.5E3
641      R19=4.9E9
642      R20=7.49E0*EXP(290./TE)
643      R21=5.4E8*EXP(-1200./TE)
644      R22=4.5E9*EXP(900./TE)
645      R100=1.2E9
646      R101=2.16E4
647      R110=1.07E9
648      R111=10.*16.1*EXP(-11700./TE)
649      R120=9.4E6*EXP(-580./TE)
650
651      R131=6.E9*EXP(-750./TE)
652      R142=7.2E7*EXP(-2450./TE)
653      R143=8.8E7*EXP(861./TE)
654      R144=1.24E14*EXP(-10317./TE)
655      R145=6,
656      R147=1.14E10
657      AC1=31.62273
658      AC2=-0.258104
659      AC3=-0.09892E7
660      AC4=2.520173E-3
661      RC1=-327.372
662      RC2=44.5586
663      RC3=-1.38092
664      ZN2=0.252E20*CM/CM*0.8
665      ZN=ALOG10(ZN2)
666      AC=AC1+AC2*ZN+AC3*ZN**2+AC4*ZN**3,
667      RC=RC1+RC2*ZN+RC3*ZN**2
668      R140=5.64E10.*(20.-AC*TE/(RC+TE)-0.5*ALOG10(TE/280.))
669      RETURN
670      END
SENTRY

```

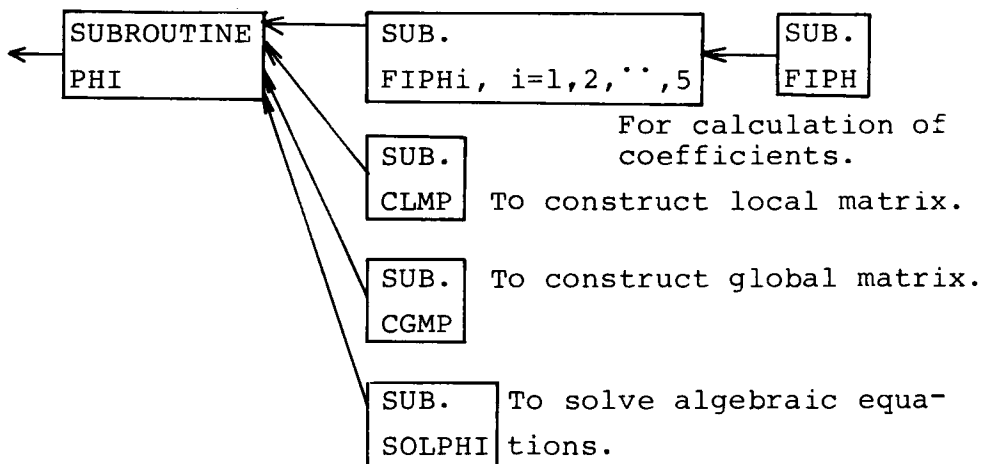
Appendix C-1. Simplified flow chart of subroutines in the program on "global transport of CO-CH<sub>4</sub> system" by the use of splitting scheme with one-dimensional finite element method.



Appendix c-1. (continued)



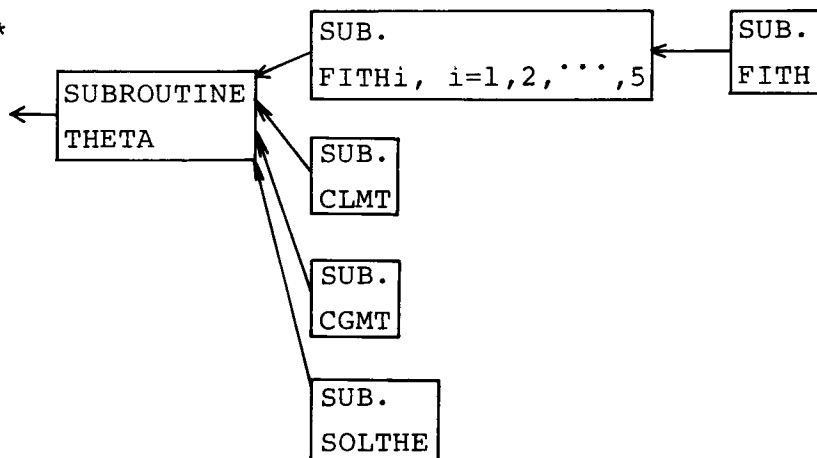
\*



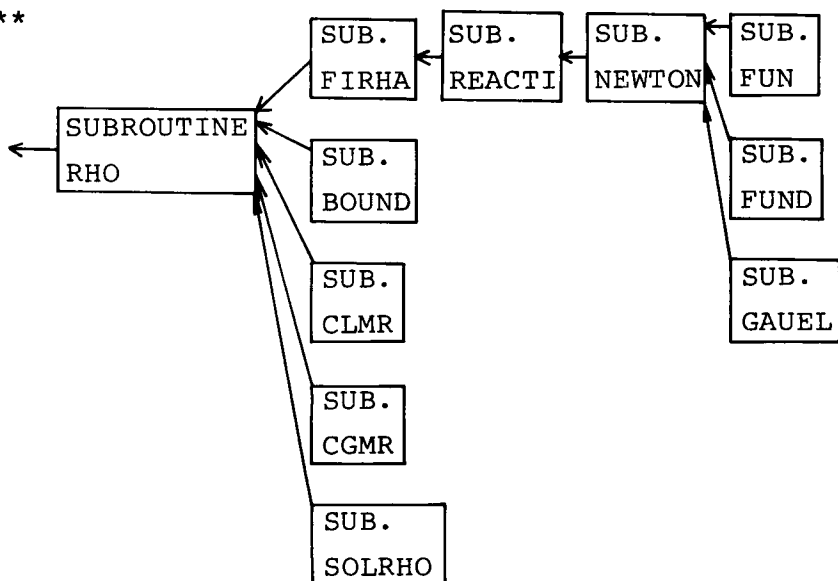
Appendix C-1. (continued)

---

\*\*\*



\*\*\*



Appendix C-2. Program list for the calculation of global transport of CO-CH<sub>4</sub> system by the method of splitting scheme with 3-one-dimensional F.E.M.

```

0      FILE GENERATED ON 11/14/78 AT 13.58
1      PROGRAM GLOBAL
2      C GLOBAL TRANSPORT MODEL OF CO AND CH4
3      COMMON /BLOCK1/C(72,37,3)/BLOCK2/TEMP(72,37,9),H2O(72,37,9)
4      1/BLOCK3/D(72,37,3),DIFFPH(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,3),
5      2/DIFFTH(72,37,9)/BLOCK5/:(72,37,9),DIFFRH(72,37,9)/BLOCK6/
6      3/OP(72,37),TROPO(72,37)/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
7      4/BLOCK8/CO(72,37,9),CH4(72,37,3)/BLOCK9/PPD,ITU,RRD,TAUD,DP,DT,
8      5/UM1,UM2,UM3,UTA,DAY
9      6/BLOCK10/TROPOP(72,37)/BLOCK12/RA(72,37),JB(72,37),
10     7/CLCO(72,37),CLCH4(72,37),COST,CH4ST
11     8/BLOCK14/ES(72,37),RATCH,RATCH4/BLOCK15/OMX(72,37,9),H2OX(72,37,9)
12     9/BLOCK13/FLCOS(72,37),FLCH4S(72,37),FLCJT(72,37),FLCH4T(72,37)
13     A/BLOCK16/REACO(72,37,9),REACH(72,37,9)
14     A/BLOCK17/NOX(72,37,9),O3S(37,9) /BLOCK20/THD,AVEN
15     REAL MX,MD(9)
16     INTEGER IPLUT(5),NTIM(9)
17     CALL CONST1(IIP,IIT,IIR,IIPD,IITT,IIRR,IITTT,IIRRR,IIRRRP,IIRRRP,
18     1IKD)
19     CALL CONST2(NTIM,IPLUT)
20     CALL INIT(IIP,IIT,IIR,OMX(1))
21     CALL PARAM1(IIP,IIT,IIR)
22     CALL PARAM2(IIP,IIT,IIR)
23     LL1=1
24     LL2=1
25     LL3=1
26     C THIS POSITION OF PARAMS IS TEMPORAL AND ARE LL1 SHOULD BE REPLACED BY ITA
27     CALL PARAM3(IIP,IIT,IIR,LL1,MD)
28     DO 10 ITA=NTIM(1),5000
29     C THIS IS JOURNAL PLACE OF PARAMS WITH ARE ITA,
30     TAU=TAUD+ITA*UTA
31     THD=0.4092797*SIN(1.7214207E-2*(TAU/46470.+ITA))
32     CALL PUT(IIP,IIT,IIR,IIPD,IITT,IIRR,IITTT,IIRRR,IIRRRP,IIRRRP,
33     CALL THETA(IIP,IIT,IIR,IITD,IITT,IIRR,IITTT,IIRRR,IIRRRP,IIRRRP,
34     CALL PHO(ITA,IIP,IIT,IIR,IITD,IITT,IIRR,IITTT,IIRRR,IIRRRP)
35     IF(ITA/NTIM(3).EQ.(ITA-1)/NTIM(3)) GO TO 40
36     CALL PRINT1(IIP,IIT,IIR,ITA,MD)
37     IF(ITA/NTIM(4).EQ.(ITA-1)/NTIM(4)) GO TO 40
38     CALL GRAPH1(IIP,IIT,IIR,ITA,IPLUT,MD)
39     IF(ITA/NTIM(5).EQ.(ITA-1)/NTIM(5)) GO TO 40
40     CALL PRINT2(IIP,IIT,IIR,ITA,MD)
41     CALL GRAPH2(IIP,IIT,IIR,ITA,IPLUT,MD)
42     40 CONTINUE
43     IF(ITA.LE.NTIM(6).OR.ITA.GT.NTIM(6)+48) GO TO 55
44     IF(ITA=NTIM(6).OR.NTIM(6)+LL1) GO TO 65
45     CALL PRINT2(IIP,IIT,IIR,ITA,MD)
46     CALL GRAPH2(IIP,IIT,IIR,ITA,IPLUT,MD)
47     LL1=LL1+1
48     55 CONTINUE
49     IF(ITA.LE.NTIM(7).OR.ITA.GT.NTIM(7)+48) GO TO 6
50     IF(ITA=NTIM(7).OR.NTIM(7)+LL2) GO TO 65
51     CALL PRINT2(IIP,IIT,IIR,ITA,MD)
52     CALL GRAPH2(IIP,IIT,IIR,ITA,IPLUT,MD)
53     LL2=LL2+1
54     60 CONTINUE
55     IF(ITA.LE.NTIM(8).OR.ITA.GT.NTIM(8)+48) GO TO 65
56     IF(ITA=NTIM(8).OR.NTIM(8)+LL3) GO TO 65
57     CALL PRINT2(IIP,IIT,IIR,ITA,MD)
58     CALL GRAPH2(IIP,IIT,IIR,ITA,IPLUT,MD)
59     LL3=LL3+1
60     65 CONTINUE
61     IF(ITA/NTIM(2).EQ.(ITA-1)/NTIM(2)) GO TO 10
62     CALL SAVECN(NTIM)
63     CALL PREFILM(6)
64     STOP
65     10 CONTINUE
66     CALL PREFILM(6)
67     STOP
68     END

```

```

69 --- C
70 --- SUBROUTINE CONST1(IIP,IIT,IIP,VIPF,IIT,IIP,IIT,IIPR,TRPR,
71 --- IIRRRR,RD)
72 --- COMMON /BLOCK9/PPC,ITD,PRC,TAP,DP,DT,DR1,DR2,DTA,DTA,DTA
73 --- 1/BLOCK20/THD,AVER
74 --- REAL RD(9)
75 --- IIP=72
76 --- IIT=37
77 --- IIP=9
78 --- IIPP=IIP-1
79 --- IITI=IIT-1
80 --- IIRK=IIR-1
81 --- IITTI=IIT-2
82 --- IIRRR=IIR-2
83 --- IIRRR=IIR-3
84 --- IIRRRR=IIR-4
85 --- PPC=-3.1415927
86 --- ITD=-1.5707964
87 --- RRR=0.
88 --- TAP=0.
89 --- DP=8.7266464E-2
90 --- DT=8.7266464E-2
91 --- DR1=0.3333333
92 --- DR2=0.1
93 --- DR3=0.2
94 --- DTA=1.3E3
95 --- DTA=1.
96 --- AVER=7.272205E-5
97 --- RD(1)=0.0
98 --- RD(2)=0.033
99 --- RD(3)=0.066
100 --- RD(4)=0.1
101 --- RD(5)=0.2
102 --- RD(6)=0.4
103 --- RD(7)=0.6
104 --- RD(8)=0.8
105 --- RD(9)=1.0
106 --- RETURN
107 --- END
108 --- C
109 --- SUBROUTINE CONST2(NTIM,IPLT)
110 --- COMMON /BLOCK21/FLO(9),HI(9),FI(9)
111 --- INTEGER IPLT(5),NTIM(9)
112 --- IPLT(1)=7
113 --- IPLT(2)=22
114 --- IPLT(3)=28
115 --- IPLT(4)=40
116 --- IPLT(5)=67
117 --- FLO(1)=40.
118 --- FLO(2)=0.4
119 --- HI(1)=800.
120 --- HI(2)=8.
121 --- FINC(1)=40.
122 --- FINC(2)=0.4
123 --- DO 10 I=3,9
124 --- FLO(I)=0.
125 --- HI(I)=0.
126 --- 10 FINC(I)=0.
127 --- READ(5,100) (NTIM(J),J=1,9)
128 --- 100 FORMAT(I8)
129 --- READ(5,25)
130 --- READ(25) FI(1)
131 --- RETURN
132 --- END
133 --- C
134 --- SUBROUTINE INIT(IIP,IIT,IIR,ITIME)
135 --- COMMON /BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
136 --- 1/BLOCK15/OMX(72,37,9),H2X(72,37,9)
137 --- IF(ITIME.EQ.1) GO TO 20
138 --- DO 10 K=1,IIR
139 --- DO 10 J=1,IIT
140 --- DO 10 I=1,IIP
141 --- COP(I,J,K)=0.1E-6
142 --- CH4P(I,J,K)=1.5E-6
143 --- OMX(I,J,K)=0.15E-12
144 --- 10 H2X(I,J,K)=0.14E-10
145 --- GO TO 21
146 --- 20 CONTINUE

```

```

147 ---      READ(25) CFP
148 ---      READ(25) CH4P
149 ---      READ(25) CHA
150 ---      READ(25) H2O2
151 ---      21 CONTINUE
152 ---      RETURN
153 ---      END
154 --- C
155 ---      SUBROUTINE PARAM1(IIP,IIT,IIR)
156 ---      COMMON /BLOCK12/GA(72,37),PB(72,37),CLC3(72,37),CLCH4(72,37),
157 ---      1COST,CH4ST/BLOCK17/IC3(72,37,9),O3S(37,9)
158 ---      2/BLOCK14/ES(72,37),RATC3,RATC4/BLOCK22/A1EA(72,37)
159 ---      REAL ROY
160 ---      REAL IP,PO
161 ---      COST=0.05F-6
162 ---      CH4ST=1.0E-6
163 ---      RATC3=5.7F-2
164 ---      RATC4=1.
165 ---      READ(20,200) GA
166 ---      READ(20,200) PB
167 ---      READ(20,200) ES
168 ---      READ(20,200) ROY
169 ---      READ(20,200) CLC3
170 ---      READ(20,200) CLCH4
171 ---      READ(20,200) A1EA
172 ---      READ(20,200) O3S
173 ---      200 FORMAT(12E11,4)
174 ---      RETURN
175 ---      END
176 --- C
177 ---      SUBROUTINE PARAM2(IIP,IIT,IIR)
178 ---      COMMON /BLOCK6/TOP0(72,37),TROPO(72,37)/BLOCK10/TROPOP(72,37)
179 ---      READ(20,205) TOP0
180 ---      READ(20,205) TROPO
181 ---      READ(20,205) TROPOP
182 ---      205 FORMAT(6E15,6)
183 ---      RETURN
184 ---      END
185 --- C
186 ---      SUBROUTINE PARAM3(IIP,IIT,IIR,ITA,RO)
187 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK2/TEMP(72,37,9),H2O(72,37,9)
188 ---      1/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,9),
189 ---      2/DIFFTH(72,37,9)/BLOCK5/W(72,37,9),DIFFR(72,37,9)
190 ---      3/BLOCK6/TOP0(72,37),TROPO0(72,37)
191 ---      COMMON /BLOCK9/PPU,ITT,PRO,TAUC,DP,DT,DH1,DM2,DR3,DTA,DAY
192 ---      REAL RO(9)
193 ---      REAL ID,21
194 ---      READ(21,210) C
195 ---      READ(21,210) TEMP
196 ---      READ(21,210) H2O
197 ---      READ(21,210) U
198 ---      READ(21,210) V
199 ---      READ(21,210) W
200 ---      READ(21,210) DIFFPH
201 ---      READ(21,210) DIFFTH
202 ---      READ(21,210) DIFFR
203 ---      210 FORMAT(12E10,3)
204 ---      RETURN
205 ---      END
206 --- C
207 ---      SUBROUTINE PRINT1(IIP,IIT,IIR,ITA,RO)
208 ---      COMMON /BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
209 ---      1/BLOCK9/PPU,ITT,PRO,TAUC,DP,DT,DH1,DM2,DR3,DTA,DAY
210 ---      REAL RO(9)
211 ---      TIMED=ITA*DTA/36400.
212 ---      WRITE(6,105) TIMED
213 ---      105 FORMAT(1H1,2X,22HC0) (MOL FRAC) TIME=,F6.2)
214 ---      DO 10 IT=1,IIT
215 ---      IIT=(IIT+(IT-1)*DT)*57.295779
216 ---      DO 10 IIR=1,IIR
217 ---      WRITE(6,100) TIMED,ITT,RO(IIR)
218 ---      100 FORMAT(1H0,10X,22HC0) (MOL FRAC) TIME=,F6.2,16H DAYS LATITUDE=
219 ---      1,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.5,10H (MOL DIMEN)
220 ---      WRITE(6,110) (COP(IP,IT,IIR),IP=1,72)
221 ---      110 FORMAT(1H,3X,12E10.3/5(4,12E10.3/))
222 ---      10 CONTINUE
223 ---      WRITE(6,115) TIMED
224 ---      115 FORMAT(1H1,2X,23HC04) (MOL FRAC) TIME=,F6.2)
225 ---      DO 20 IT=1,IIT

```

```

226 ---      ITT=(ITC+(IT-1)*DT)*.7,295779
227 ---      DO 20 IR=1,IIR
228 ---      WRITE( 6,120) TIME(I,ITT,IR)
229 --- 120 FORMAT(10,10X, 23HCH4 (NOI FRAC)  TIME=,F6.2,16H DAYS  LATITUDE
230 ---      I=,F5.1,14H DEGREES  ALTITUDE=,F6.3,10H NON LINE.)
231 ---      WRITE( 6,130) (CH4(I,IT,IR),IP=1,72)
232 --- 130 FORMAT(1H ,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
233 ---      20 CONTINUE
234 ---      RETURN
235 ---      END)
236 --- C
237 ---      SUBROUTINE PRAP(I,IT,ITP,ITA,IPL0T,RD)
238 ---      COMMON /BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
239 ---      1/BLOCK9/PPU,TTU,RRJ,TAU,OP,OT,ON1,ON2,ON3,ITA,DAY
240 ---      2/BLOCK21/FLO(9),HI(9),FINC(9)
241 ---      INTEGER IFIELD(10000),IPL0T(5),I(16)
242 ---      REAL HPLOT(73,47),VPL0T(37,9),H0(9),PPL(5)
243 ---      TIME=(TAU+ITA+ITA)/36400.
244 ---      CALL FRAME
245 ---      CALL FLASH1(IFIELD,10000)
246 ---      CALL SJMAP(0,0,0,0,0,0,-90,0,-130,0,90,0,140,0,2,1,0,1,IF)
247 ---      IF(IER,NE,0) STOP
248 ---      CALL FLASH2(1,LE GTH)
249 --- C PLOT OF CO ON HORIZONTAL PLANE (PPH)
250 ---      DO 10 IR=1,IIR
251 ---      DO 11 IT=1,IIT
252 ---      DO 12 ITP=1,IIP
253 ---      12 HPLOT(IT,ITP)=COP(IT,ITP,IR)*1.E9
254 ---      11 HPLOT(ITP+1,IT)=HPLOT(IT,IT)
255 ---      CALL FLASH3(1)
256 ---      CALL CORREC(HPLOT,ITP+1,IIP+1,ITT,FLO(1),HI(1),FINC(1),-1,0,0)
257 ---      ENCODE(51,30,L) TIME,IR(IR)
258 ---      30 FORMAT(7HLINE = ,F7.3,5H DAY,13H LEVEL = ,F6.3,
259 ---      13H (NON TIME))
260 ---      CALL PWRT(100,150,1,51,2,0)
261 ---      CALL PWRT(336,260,22,COMMON 50 JOXIFF (PFB),22,2,0)
262 ---      10 CALL FRAME
263 --- C PLOT OF CH4 ON HORIZONTAL PLANE (PPH)
264 ---      DO 20 IR=1,IIR
265 ---      DO 21 IT=1,IIT
266 ---      DO 22 ITP=1,IIP
267 ---      22 HPLOT(IT,ITP)=CH4P(IT,ITP,IR)*1.E6
268 ---      21 HPLOT(ITP+1,IT)=HPLOT(IT,IT)
269 ---      CALL FLASH3(1)
270 ---      CALL CORREC(HPLOT,ITP+1,IIP+1,ITT,FLO(2),HI(2),FINC(2),-1,0,0)
271 ---      ENCODE(51,40,L) TIME,IR(IR)
272 ---      40 FORMAT(7HLINE = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,
273 ---      13H (NON TIME))
274 ---      CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
275 ---      CALL PWRT(400,200,14HETHANE (PPH),14,2,0)
276 ---      20 CALL FRAME
277 ---      CALL SET(110,1016,454,902,-90,90,0,0,1,1)
278 ---      CALL FLASH1(IFIELD,10000)
279 ---      CALL PWRY(269 ,414 ,2AH30S 60S 30,23,1,0,1)
280 ---      CALL PWRY(567 ,414 ,3BHO 30 60 30N,
281 ---      138,1,0,0)
282 ---      CALL PWRY(49 ,902, 3-1,0,3,1,0,0)
283 ---      CALL PWRY(49 ,845 ,3HO,2,3,1,0,0)
284 ---      CALL PWRY(49 ,789 ,3HO,6,3,1,0,0)
285 ---      CALL PWRY(49 ,733 ,3HO,4,3,1,0,0)
286 ---      CALL PWRY(49 ,678 ,3HO,2,3,1,0,0)
287 ---      CALL PWRY(49 ,622 ,3HO,1,3,1,0,0)
288 ---      CALL PWRY(49 ,566 ,5HO,066,5,1,0,0)
289 ---      CALL PWRY(49 ,510 ,5HO,033,5,1,0,0)
290 ---      CALL PWRY(49 ,454 ,3,0,0,3,1,0,0)
291 ---      CALL PWRY(20 ,678 ,20HALTITUDE (NON DIMEH)+20,1,1,5707964,1)
292 ---      CALL TICKS(25,12)
293 ---      CALL PERIM(6,3,8,1)
294 ---      CALL FLASH2(2,LENGTH)
295 ---      DO 50 I=1,5
296 ---      50 PPL(I)=(PPU+(IPL0T(I)-1)*OP)*.7,295779
297 --- C PLOT OF CO ON VERTICAL PLANE (PPR)
298 ---      DO 61 LON=1,5
299 ---      DO 62 IR=1,IIR
300 ---      DO 62 IT=1,IIT
301 ---      62 VPL0T(IT,IR)=COP(IPL0T(LON),IT,IR)*1.E9
302 ---      ENCODE(48,1000,L) TIME,I,PPL(LON)
303 ---      1000 FORMAT(7HLINE = ,F7.3,5H DAYS,15H LONGITUDE = ,F5.1,8H DEGREES)
304 ---      CALL PWRY(567 ,284 ,L,48,2,0,1)

```



```

305 --- CALL PARY(567,344,22+CARBON MONOXIDE (PPB),22,2,0,1)
306 --- CALL FLASHS(2)
307 --- CALL CONREC(VPLOT,IIT,IIT,IIR,0,0,0,-1,0,0)
308 --- 61 CALL FRAME
309 --- C PLOT OF C44 ON VERTICAL PLANE (PPM)
310 --- DO 71 LON=1,5
311 --- DO 72 IR=1,IIR
312 --- DO 73 IT=1,IIT
313 --- 72 VPLOT(IT,IR)=CH4P(JPLOT(LON),IT,IR)*1.E6
314 --- ENCODE(48,73,L) TIME=PPLOT(LON)
315 --- 73 FORMAT(7H TIME = ,F7.3,5H DAYS,15H LONGITUDE = ,F6.1,3H DEGREES)
316 --- CALL PARY(567,284,1,44,2,0,1)
317 --- CALL PARY(567,344,14+METHANE (PPM),14,2,0,1)
318 --- CALL FLASHS(2)
319 --- CALL CONREC(VPLOT,IIT,IIT,IIR,0,0,0,-1,0,0)
320 --- 71 CALL FRAME
321 --- RETURN
322 --- END
323 --- C
324 --- SUBROUTINE PRINT2(IIP,IIT,IIR,ITA,5)
325 --- COMMON /BLCK13/FLCOS(72,37),FLCH4S(72,37),FLCOT(72,37),
326 --- 1FLCH4T(72,37)/BLCK15/OMX(72,37,9),MO2X(72,37,9)
327 --- 2/BLCK16/REACCO(72,37,9),REACCH(72,37,9)
328 --- 3/BLCK9/PPU,ITO,XRO,TANO,OP,OT,DR1,DR2,DR3,UIA,DAY
329 --- 4/BLCK1/CL(72,37,9)//MO1(72,37,9),MO2(72,37,9)
330 --- REAL RD(9)
331 --- TIMEU=ITA*UIA/46400.
332 --- C PRINT OF OH (MOLECULES/CM3)
333 --- WRITE(6,105) TIMEU
334 --- 105 FORMAT(1H1,2X,27H OH (MOLECULES/CM3) TIME=,F7.3)
335 --- DO 9 IR=1,IIR
336 --- DO 9 IT=1,IIT
337 --- DO 9 IP=1,IIP
338 --- 9 OUM1(IP,IT,IR)=OMX(IP,IT,IR)*C(IP,IT,IR)*6.E20
339 --- DO 10 IT=1,IIT
340 --- ITT=(ITO+(IT-1)*OT)*57.295779
341 --- DO 10 IR=1,IIR
342 --- WRITE(6,100) TIMEU,ITT,RL(IR)
343 --- 100 FORMAT(1H0,10X,27H OH (MOLECULES/CM3) TIME=,F7.3,16H DAYS LATIT
344 --- 1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
345 --- WRITE(6,110) (OUM1(IP,IT,IP),IP=1,IIP)
346 --- 110 FORMAT(1H,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
347 --- 10 CONTINUE
348 --- C PRINT OF CO FLUX AT SURFACE (TONS/2/S)
349 --- WRITE(6,115) TIMEU
350 --- 115 FORMAT(1H1,2X,39H CO FLUX AT SURFACE (TONS/2/S) TIME=,F7.3)
351 --- DO 14 IT=1,IIT
352 --- DO 14 IP=1,IIP
353 --- 14 OUM2(IP,IT)=FLCOS(IP,IT)*0.020
354 --- DO 15 IT=1,IIT
355 --- ITT=(ITO+(IT-1)*OT)*57.295779
356 --- WRITE(6,120) TIMEU,ITT,RL(IR)
357 --- 120 FORMAT(1H0,10X,26H FLCOS (TONS/2/S) TIME=,F7.3,16H DAYS LATIT
358 --- 1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
359 --- WRITE(6,125) (OUM2(IP,IT),IP=1,IIP)
360 --- 125 FORMAT(1H,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
361 --- 15 CONTINUE
362 --- C PRINT OF CH4 FLUX AT SURFACE (TONS/2/S)
363 --- WRITE(6,130) TIMEU
364 --- 130 FORMAT(1H0,7/3X,40H CH4 FLUX AT SURFACE (TONS/2/S) TIME=,F7.3)
365 --- DO 19 IT=1,IIT
366 --- DO 19 IP=1,IIP
367 --- 19 OUM2(IP,IT)=FLCH4S(IP,IT)*0.016
368 --- DO 20 IT=1,IIT
369 --- ITT=(ITO+(IT-1)*OT)*57.295779
370 --- WRITE(6,135) TIMEU,ITT,RL(IR)
371 --- 135 FORMAT(1H0,10X,27H FLCH4S (TONS/2/S) TIME=,F7.3,16H DAYS LATIT
372 --- 1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
373 --- WRITE(6,140) (OUM2(IP,IT),IP=1,IIP)
374 --- 140 FORMAT(1H,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
375 --- 20 CONTINUE
376 --- C PRINT OF CO FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/2/S)
377 --- WRITE(6,145) TIMEU
378 --- 145 FORMAT(1H0,7/3X,42H CO FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/2/S) TIME=,
379 --- 1F7.3)
380 --- DO 24 IT=1,IIT
381 --- DO 24 IP=1,IIP
382 --- 24 OUM2(IP,IT)=FLCOT(IP,IT)*0.020
383 --- DO 25 IT=1,IIT

```

```

584 ---      ITT=(ITC+(IT-1)*DT)*57.295779
585 ---      WRITE( 6,150) TIME),TTT,RTD(9)
586 --- 150 FORMAT(1H0,10X,26HFLCOT (TONS/M2/S) TIME=,F7.3,16H DAYS LATITU
587 ---      1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
588 ---      WRITE( 6,155) (DUM2(IP,IT),IP=1,IIP)
589 --- 155 FORMAT(1H ,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
590 ---      25 CONTINUE
591 --- C PRINT OF CH4 FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/M2/S)
592 ---      WRITE( 6,160) TIME)
593 --- 160 FORMAT(1H0,77X,45HCH4 FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/M2/S) TIME=,
594 ---      1F7.3)
595 ---      DO 29 IT=1,ITT
596 ---      DO 29 IP=1,IIP
597 ---      29 DUM2(IP,IT)=FLCH4T(IP,IT)*0.016
598 ---      DO 30 IT=1,ITT
599 ---      ITT=(ITC+(IT-1)*DT)*57.295779
600 ---      WRITE( 6,165) TIME),TTT,RTD(9)
601 --- 165 FORMAT(1H0,10X,27HFLCH4T (TONS/M2/S) TIME=,F7.3,16H DAYS LATIT
602 ---      1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
603 ---      WRITE( 6,170) (DUM2(IP,IT),IP=1,IIP)
604 --- 170 FORMAT(1H ,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
605 ---      30 CONTINUE
606 --- C PRINT OF CO REACTION RATE (TONS/M3/S)
607 ---      WRITE( 6,175) TIME)
608 --- 175 FORMAT(1H1,2X,27HREACC (TONS/M3/S) TIME=,F7.3)
609 ---      DO 34 IR=1,IIR
610 ---      DO 34 IT=1,ITT
611 ---      DO 34 IP=1,IIP
612 ---      34 DUM1(IP,IT,IR)=REACC(IP,IT,IR)*0.028
613 ---      DO 35 IT=1,ITT
614 ---      ITT=(ITC+(IT-1)*DT)*57.295779
615 ---      DO 35 IR=1,IIR
616 ---      WRITE( 6,180) TIME),TTT,RTD(9)
617 --- 180 FORMAT(1H0,10X,27HREACC (TONS/M3/S) TIME=,F7.3,16H DAYS LATIT
618 ---      1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
619 ---      WRITE( 6,185) (DUM1(IP,IT,IR),IP=1,IIP)
620 --- 185 FORMAT(1H ,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
621 ---      35 CONTINUE
622 --- C PRINT OF CH4 REACTION RATE (TONS/M3/S)
623 ---      WRITE( 6,190) TIME)
624 --- 190 FORMAT(1H1,2X,27HREACCH (TONS/M3/S) TIME=,F7.3)
625 ---      DO 39 IR=1,IIR
626 ---      DO 39 IT=1,ITT
627 ---      DO 39 IP=1,IIP
628 ---      39 DUM1(IP,IT,IR)=REACCH(IP,IT,IR)*0.016
629 ---      DO 40 IT=1,ITT
630 ---      DO 40 IR=1,IIR
631 ---      WRITE( 6,195) TIME),TTT,RTD(9)
632 --- 195 FORMAT(1H0,10X,27HREACCH (TONS/M3/S) TIME=,F7.3,16H DAYS LATIT
633 ---      1UDE=,F5.1,19H DEGREES ALTITUDE=,F6.3,10H NON DIMEN)
634 ---      WRITE( 6,200) (DUM1(IP,IT,IR),IP=1,IIP)
635 --- 200 FORMAT(1H ,3X,12E10.3/5(4X,12E10.3/))
636 ---      40 CONTINUE
637 ---      RETURN
638 ---      END)
639 --- C
640 ---      SUBROUTINE GRAPH2(IIP,IIT,IIR,ITA,IPLOT,RTD)
641 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK9/PP0,IT0,RR0,TAU0,IP,DT,DR1,DR2,
642 ---      1UR3,UTA,UAY/BLCK13/FLCOS(72,37),FLCH4S(72,37),FLCOT(72,37),
643 ---      2FLCH4T(72,37)/BLCK15/OMX(72,37,9),H02X(72,37,9)/BLCK16/REACCH(72,
644 ---      337,9),REACCH(72,37,9)/BLCK21/FLO(9),HI(9),FINC(9)
645 ---      INTEGER IFIELD(10000),IPLOT(5),L(6)
646 ---      REAL HPLOT(73,37),VPL0T(37,9),RD(9),PPL(5)
647 ---      TIMEU=(TAU0+DTA*ITA)/86400.
648 ---      CALL FRAME
649 ---      CALL FLASH1(IFIELD,10000)
650 ---      CALL SUPMAP(8.0,0.0,0.0,0.0,-90.0,-180.0,90.0,180.0,2.0,0.0,1,IFC)
651 ---      IF (IIR.NE.0) STOP
652 ---      CALL FLASH2(3,LENGTH)
653 --- C PLOT OF OH ON HORIZONTAL PLANE (MOLECULES/CM3)
654 ---      DO 10 IR=1,IIR
655 ---      DO 11 IT=1,IIT
656 ---      DO 12 IP=1,IIP
657 ---      12 HPLOT(IP,IT)=OMX(IP,IT,IR)*C(IP,IT,IR)*6.E20
658 ---      11 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
659 ---      CALL FLASH3(3)
660 ---      CALL CONNEX(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(3),HI(3),FINC(3),-1.0,0)
661 ---      ENCODE(51,13,L) TIMEU,RTD(IX)
662 ---      13 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,3H DAYS,13H LEVEL = ,F6.3,13H (NON DIME

```

```

463 --- 1N))
464 --- CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
465 --- CALL PWRT(304,200,26HCO RADICAL (MOLECULES/CM3),26,2,0)
466 --- 10 CALL FRAME
467 --- C PLOT OF CO REACTION RATE ON HORIZONTAL PLANE (TONS/M3/S)
468 --- DO 20 IR=1,IIR
469 --- DO 21 IT=1,IIT
470 --- DO 22 IP=1,IIP
471 --- 22 HPLOT(IP,IT)=RFACC*(IP,IT,IP)*0.024
472 --- 21 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
473 --- CALL FLASH3(3)
474 --- CALL CONREC(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(4),HI(4),FINC(4),-1,0,-2)
475 --- ENCODE(51,23,L) TIMEO,RD(1)
476 --- 23 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,13H (NON TIME
477 --- 1N))
478 --- CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
479 --- CALL PWRT(280,200,29HC) REACTION RATE (TONS/M3/S),29,2,0)
480 --- 20 CALL FRAME
481 --- C PLOT OF CH4 REACTION RATE ON HORIZONTAL PLANE (TONS/M3/S)
482 --- DO 30 IR=1,IIP
483 --- DO 31 IT=1,IIT
484 --- DO 32 IP=1,IIP
485 --- 32 HPLOT(IP,IT)=RFACC*(IP,IT,IP)*0.016
486 --- 31 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
487 --- CALL FLASH3(3)
488 --- CALL CONREC(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(5),HI(5),FINC(5),-1,0,-2)
489 --- ENCODE(51,33,L) TIMEO,RD(1)
490 --- 33 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,13H (NON TIME
491 --- 1N))
492 --- CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
493 --- CALL PWRT(272,200,30HCH4 REACTION RATE (TONS/M3/S),30,2,0)
494 --- 30 CALL FRAME
495 --- C PLOT OF CO FLUX AT SURFACE ON HORIZONTAL PLANE (TONS/M2/S)
496 --- DO 40 IT=1,IIT
497 --- DO 41 IP=1,IIP
498 --- 41 HPLOT(IP,IT)=FLCOS(IP,IT)*0.024
499 --- 40 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
500 --- CALL FLASH3(3)
501 --- CALL CONREC(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(6),HI(6),FINC(6),-1,0,-2)
502 --- ENCODE(51,42,L) TIMEO,RD(1)
503 --- 42 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,13H (NON TIME
504 --- 1N))
505 --- CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
506 --- CALL PWRT(264,200,31HCO FLUX AT SURFACE (TONS/M2/S),31,2,0)
507 --- CALL FRAME
508 --- C PLOT OF CH4 FLUX AT SURFACE ON HORIZONTAL PLANE (TONS/M2/S)
509 --- DO 50 IT=1,IIT
510 --- DO 51 IP=1,IIP
511 --- 51 HPLOT(IP,IT)=FLCH4S(IP,IT)*0.016
512 --- 50 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
513 --- CALL FLASH3(3)
514 --- CALL CONREC(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(7),HI(7),FINC(7),-1,0,-2)
515 --- ENCODE(51,52,L) TIMEO,RD(1)
516 --- 52 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,13H (NON TIME
517 --- 1N))
518 --- CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
519 --- CALL PWRT(256,200,32HCH4 FLUX AT SURFACE (TONS/M2/S),32,2,0)
520 --- CALL FRAME
521 --- C PLOT OF CO FLUX AT TROPOPAUSE ON HORIZONTAL PLANE (TONS/M2/S)
522 --- DO 60 IT=1,IIT
523 --- DO 61 IP=1,IIP
524 --- 61 HPLOT(IP,IT)=FLCOT(IP,IT)*0.024
525 --- 60 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
526 --- CALL FLASH3(3)
527 --- CALL CONREC(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(8),HI(8),FINC(8),-1,0,-2)
528 --- ENCODE(51,62,L) TIMEO,RD(1)
529 --- 62 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,13H (NON TIME
530 --- 1N))
531 --- CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
532 --- CALL PWRT(240,200,34HCO FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/M2/S),34,2,0)
533 --- CALL FRAME
534 --- C PLOT OF CH4 FLUX AT TROPOPAUSE ON HORIZONTAL PLANE
535 --- DO 70 IT=1,IIT
536 --- DO 71 IP=1,IIP
537 --- 71 HPLOT(IP,IT)=FLCH4T(IP,IT)*0.016
538 --- 70 HPLOT(IIP+1,IT)=HPLOT(1,IT)
539 --- CALL FLASH3(3)
540 --- CALL CONREC(HPLOT,IIP+1,IIP+1,IIT,FLO(9),HI(9),FINC(9),-1,0,-2)
541 --- ENCODE(51,72,L) TIMEO,RD(1)
542 --- 72 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,13H LEVEL R = ,F6.3,13H (NON TIME

```

```

543 ---      1N))
544 ---      CALL PWRT(100,150,L,51,2,0)
545 ---      CALL PWRT(232,206,35HCH4 FLUX AT TROPOPAUSE (TONS/M2/S),35,2,0)
546 ---      CALL FRAME
547 --- C PLOT ON VERTICAL PLANE
548 ---      CALL SET(119,1016,454,302,-90,.90,.0,.1,.1)
549 ---      CALL FLASH1(1FIELD,10000)
550 ---      CALL PWRY(269 ,414 ,24H9NS      60S      30S,2A,1,0,.1)
551 ---      CALL PWRY(567 ,414 ,34H0      30N      60N      90N,
552 ---      138,1,0,.0)
553 ---      CALL PWRY(49 ,902, 3,1,0,3,1,0,.0)
554 ---      CALL PWRY(49 ,845 ,3H0,8,3,1,0,.0)
555 ---      CALL PWRY(49 ,789 ,3H0,6,3,1,0,.0)
556 ---      CALL PWRY(49 ,733 ,3H0,4,3,1,0,.0)
557 ---      CALL PWRY(49 ,676 ,3H0,2,3,1,0,.0)
558 ---      CALL PWRY(49 ,622 ,3H0,1,3,1,0,.0)
559 ---      CALL PWRY(49 ,566 ,5H0,066,5,1,0,.0)
560 ---      CALL PWRY(49 ,510 ,5H0,033,5,1,0,.0)
561 ---      CALL PWRY(49 ,454 ,3,0,0,3,1,0,.0)
562 ---      CALL PWRY(20 ,678 ,20HALTITUDE (NON DIMEN),20,1,1,5707964,1)
563 ---      CALL TICKS(25,12)
564 ---      CALL PERIM(6,3,8,1)
565 ---      CALL FLASH2(4,LENGTH)
566 --- C CALCULATION OF LONGITUDE TO BE PLOTTED
567 ---      DO 90 I=1,5
568 ---      90 PPL(I)=(PP0+(IPLOT(I)-1)*DP)*57.295779
569 --- C PLOT OF OH ON VERTICAL PLANE (MOLECULES/CM3)
570 ---      DO 100 I=1,5
571 ---      DO 101 IR=1,IIR
572 ---      DO 101 IT=1,IIT
573 ---      101 VPL0T(IT,IR)=0.0X(IPLOT(I),IT,IR)*C(IPLOT(I),IT,IR)*6.F20
574 ---      ENCODE(48,102,L) TIMED,PPL(I)
575 ---      102 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,15H LONGITUDE = ,F6.1,8H DEGREES)
576 ---      CALL PWRY(567 ,284 ,L,48,2,0,.1)
577 ---      CALL PWRY(567,344,26HOH RADICAL (MOLECULES/CM3),26,2,0,.1)
578 ---      CALL FLASH3(4)
579 ---      CALL CORREC(VPL0T,IIT,IIT,IIR,FLO(3),HI(3),FINC(3),-1,0,0)
580 ---      100 CALL FRAME
581 --- C PLOT OF CO REACTION RATE ON VERTICAL PLANE (TONS/M3/S)
582 ---      DO 110 I=1,5
583 ---      DO 111 IR=1,IIR
584 ---      DO 111 IT=1,IIT
585 ---      111 VPL0T(IT,IR)=REACCO(TPLOT(I),IT,IR)*0.028
586 ---      ENCODE(48,112,L) TIMED,PPL(I)
587 ---      112 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,15H LONGITUDE = ,F6.1,8H DEGREES)
588 ---      CALL PWRY(567 ,284 ,L,48,2,0,.1)
589 ---      CALL PWRY(567,344,29HCO REACTION RATE (TONS/M3/S),29,2,0,.1)
590 ---      CALL FLASH3(4)
591 ---      CALL CORREC(VPL0T,IIT,IIT,IIR,FLO(4),HI(4),FINC(4),-1,0,0)
592 ---      110 CALL FRAME
593 --- C PLOT OF CH4 REACTION RATE ON VERTICAL PLANE (TONS/M3/S)
594 ---      DO 120 I=1,5
595 ---      DO 121 IR=1,IIR
596 ---      DO 121 IT=1,IIT
597 ---      121 VPL0T(IT,IR)=REACCH(TPLOT(I),IT,IR)*0.016
598 ---      ENCODE(48,122,L) TIMED,PPL(I)
599 ---      122 FORMAT(7HTIME = ,F7.3,5H DAYS,15H LONGITUDE = ,F6.1,8H DEGREES)
600 ---      CALL PWRY(567 ,284 ,L,48,2,0,.1)
601 ---      CALL PWRY(567,344,30HCH4 REACTION RATE (TONS/M3/S),30,2,0,.1)
602 ---      CALL FLASH3(4)
603 ---      CALL CORREC(VPL0T,IIT,IIT,IIR,FLO(5),HI(5),FINC(5),-1,-1,-2)
604 ---      120 CALL FRAME
605 ---      RETURN
606 ---      END)
607 --- C
608 ---      SUBROUTINE SAVECH(NTIM)
609 ---      COMMON /BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
610 ---      1/BLOCK15/OHX(72,37,9),H2OX(72,37,9)
611 ---      INTEGER NTIM(9)
612 ---      REWIND 25
613 ---      NTIM(1)=NTIM(1)+NTIM(2)
614 ---      WRITE(25) NTIM(1)
615 ---      WRITE(25) COP
616 ---      WRITE(25) CH4P
617 ---      WRITE(25) OHX
618 ---      WRITE(25) H2OX
619 ---      RETURN
620 ---      END)

```

```

621 --- CCL
622 --- SURROUT JMC PHI(IIP, IIT, IIR, IIPP, IITT, IIRL, IIRKL, IIRRR, IIRRRR, IIRRRR)
623 --- COMMON /BLOCK9/ PPO, ITU, GRQ, TAUB, DP, DT, DR1, DR2, DR3, DTA, DAY
624 --- 1/BLOCK9/ CO(72, 37, 9), CH4(72, 37, 9)
625 --- REAL CDDR(2), CH4DR(2), ACOL(2), FCOL(2), FCH4L(2), FCOG(72),
626 --- FCH4G(72), AC0GA(72), AC0GB(72), AC0GC(72), X(72), U, F1(2), F2(2),
627 --- ZF3(2), UAA
628 --- DO 10 IR=1, IIR
629 --- IF (IR.EQ.1) GO TO 20
630 --- IF (IR.EQ.2) DR, IIR, EQ, 3) GO TO 90
631 --- IF (IR.EQ.4) GO TO 100
632 --- IF (IR.EQ.5) GO TO 110
633 --- IF (IR.EQ.11R) GO TO 120
634 --- DR=DR3
635 --- GO TO 130
636 --- 90 DR=DR1
637 --- 130 KR=KR+DR
638 --- DO 11 IT=2, IITT
639 --- FCOG(1)=0.
640 --- FCH4G(1)=0.
641 --- AC0GA(1)=0.
642 --- IT=ITU+(IT-1)*DT
643 --- DO 20 IP=1, IIP
644 --- CALL FIPH2 (IP, IT, IR, IT, RR, F1, F2, F3, CDDR, CH4DR, IIP, IIPP, DR, UAA)
645 --- CALL CLMP (IP, IT, IR, F1, F2, F3, CDDR, CH4DR, ACOL, FCOL, FCH4L, IIP, UAA)
646 --- CALL CGMP (IP, ACOL, FCOL, FCH4L, AC0GA, AC0GB, AC0GC, FCOG, FCH4G, D, IIP)
647 --- 20 CONTINUE
648 --- CALL SOLPHI(IIP, AC0GA, AC0GB, AC0GC, D, FCH4G, X, 0)
649 --- DO 30 I=1, IIP
650 --- 30 CO(I, IT, IR)=X(I)
651 --- CALL SOLPHI(IIP, AC0GA, AC0GB, AC0GC, D, FCH4G, X, 1)
652 --- DO 40 I=1, IIP
653 --- 40 CH4(I, IT, IR)=X(I)
654 --- 11 CONTINUE
655 --- GO TO 10
656 --- 80 DR=DR1
657 --- KR=KR0
658 --- DO 12 IT=2, IITT
659 --- FCOG(1)=0.
660 --- FCH4G(1)=0.
661 --- AC0GA(1)=0.
662 --- IT=ITU+(IT-1)*DT
663 --- DO 21 IP=1, IIP
664 --- CALL FIPH1 (IP, IT, IR, IT, RR, F1, F2, F3, CDDR, CH4DR, IIP, IIPP, DR, UAA)
665 --- CALL CLMP (IP, IT, IR, F1, F2, F3, CDDR, CH4DR, ACOL, FCOL, FCH4L, IIP, UAA)
666 --- CALL CGMP (IP, ACOL, FCOL, FCH4L, AC0GA, AC0GB, AC0GC, FCOG, FCH4G, D, IIP)
667 --- 21 CONTINUE
668 --- CALL SOLPHI(IIP, AC0GA, AC0GB, AC0GC, D, FCH4G, X, 0)
669 --- DO 31 I=1, IIP
670 --- 31 CO(I, IT, IR)=X(I)
671 --- CALL SOLPHI(IIP, AC0GA, AC0GB, AC0GC, D, FCH4G, X, 1)
672 --- DO 41 I=1, IIP
673 --- 41 CH4(I, IT, IR)=X(I)
674 --- 12 CONTINUE
675 --- GO TO 10
676 --- 100 DR=DR1
677 --- KR=KR+DR
678 --- DO 13 IT=2, IITT
679 --- FCOG(1)=0.
680 --- FCH4G(1)=0.
681 --- AC0GA(1)=0.
682 --- IT=ITU+(IT-1)*DT
683 --- DO 22 IP=1, IIP
684 --- CALL FIPH3 (IP, IT, IR, IT, RR, F1, F2, F3, CDDR, CH4DR, IIP, IIPP, DR, UAA)
685 --- CALL CLMP (IP, IT, IR, F1, F2, F3, CDDR, CH4DR, ACOL, FCOL, FCH4L, IIP, UAA)
686 --- CALL CGMP (IP, ACOL, FCOL, FCH4L, AC0GA, AC0GB, AC0GC, FCOG, FCH4G, D, IIP)
687 --- 22 CONTINUE
688 --- CALL SOLPHI(IIP, AC0GA, AC0GB, AC0GC, D, FCH4G, X, 0)
689 --- DO 32 I=1, IIP
690 --- 32 CO(I, IT, IR)=X(I)
691 --- CALL SOLPHI(IIP, AC0GA, AC0GB, AC0GC, D, FCH4G, X, 1)
692 --- DO 42 I=1, IIP
693 --- 42 CH4(I, IT, IR)=X(I)
694 --- 13 CONTINUE
695 --- GO TO 10
696 --- 110 DR=DR2
697 --- KR=KR+DR
698 --- DO 14 IT=2, IITT
699 --- FCOG(1)=0.
700 --- FCH4G(1)=0.

```

```

701 ---      AC06A(1)=0.
702 ---      IT=IT0+(IT-1)*DT
703 ---      DO 23 IP=1,IIP
704 ---      CALL FIP44 (IP,IT,IR,TT,RR,F1,F2,F3,C00R,CH40R,IIP,IIPD,DR,UAA)
705 ---      CALL CLMP(IP,IT,IR,F1,F2,F3,C00R,CH40R,ACOL,FCOL,FCH4L,IIP,UAA)
706 ---      CALL CGMP(IP,ACOL,FCOL,FCH4L,AC06A,AC06B,AC06C,FC0G,FCH4G,D,IIP)
707 --- 23 CONTINUE
708 ---      CALL SOLPHI(IIP,AC06A,AC06B,AC06C,D,FC0G,X,0)
709 ---      DO 33 I=1,IIP
710 --- 33 CO(I,IT,IR)=X(I)
711 ---      CALL SOLPHI(IIP,AC06A,AC06B,AC06C,D,FCH4L,X,1)
712 ---      DO 43 I=1,IIP
713 --- 43 CH4(I,IT,IR)=X(I)
714 --- 14 CONTINUE
715 ---      DO 10 TO 10
716 --- 120 DR=D+3
717 ---      RR=RR+DR
718 ---      DO 15 IT=2,IIT
719 ---      FCOG(1)=0.
720 ---      FCH4G(1)=0.
721 ---      AC06A(1)=0.
722 ---      IT=IT0+(IT-1)*DT
723 ---      DO 24 IP=1,IIP
724 ---      CALL FIP45 (IP,IT,IR,TT,RR,F1,F2,F3,C00R,CH40R,IIP,IIR,
725 --- 11IIP,IIRR,IIPRR,IRRR,TRRRR,DR,UAA)
726 ---      CALL CLMP(IP,IT,IR,F1,F2,F3,C00R,CH40R,ACOL,FCOL,FCH4L,IIP,UAA)
727 ---      CALL CGMP(IP,ACOL,FCOL,FCH4L,AC06A,AC06B,AC06C,FC0G,FCH4G,D,IIP)
728 --- 24 CONTINUE
729 ---      CALL SOLPHI(IIP,AC06A,AC06B,AC06C,D,FC0G,X,0)
730 ---      DO 34 I=1,IIP
731 --- 34 CO(I,IT,IR)=X(I)
732 ---      CALL SOLPHI(IIP,AC06A,AC06B,AC06C,D,FCH4L,X,1)
733 ---      DO 44 I=1,IIP
734 --- 44 CH4(I,IT,IR)=X(I)
735 --- 15 CONTINUE
736 --- 10 CONTINUE
737 ---      DO 50 J=1,IIF
738 ---      CUS=0.
739 ---      CH4S=0.
740 ---      CON=0.
741 ---      CH4N=0.
742 ---      DO 60 I=1,IIP
743 ---      CUS=CUS+CO(I,2,J)
744 ---      CH4S=CH4S+CH4(I,2,J)
745 ---      CON=CON+CO(I,IITT,J)
746 --- 60 CH4N=CH4N+CH4(I,IITT,J)
747 ---      CUS=CUS/IIP
748 ---      CH4S=CH4S/IIF
749 ---      CON=CON/IIP
750 ---      CH4N=CH4N/IIP
751 ---      DO 70 K=1,IIP
752 ---      CO(K,1,J)=CUS
753 ---      CH4(K,1,J)=CH4S
754 ---      CO(K,IIT,J)=CON
755 --- 70 CH4(K,IIT,J)=CH4N
756 --- 50 CONTINUE
757 ---      RETURN
758 ---      END
759 --- C
760 ---      SUBROUTINE FIP41(IP,IT,IR,TT,RR,F1,F2,F3,C00R,CH40R,IIP,IIPD,DR,
761 --- 1UAA)
762 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK3/U(72,37,9),UIFFPH(72,37,9)
763 ---      1/BLOCK6/TOPO(72,37),TROPO(72,37)
764 ---      2/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
765 ---      3/BLOCK9/PPU,ITU,RNO,TAU,D,DP,D1,DR1,DR2,DR3,D1A,DAY
766 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),C00R(2),CH40R(2)
767 ---      REAL CO1R(2),CFFDR(2),CO1PL(3),CO1RR(3),UAA
768 ---      IIP=IP-1
769 ---      II=IP+1
770 ---      JJ=IP+2
771 ---      IF(IP.EQ.1) GO TO 10
772 ---      IF(IP.EQ.IIPP ) GO TO 20
773 ---      IF(IP.EQ.IIP) GO TO 30
774 ---      GO TO 50
775 --- 10 IIP=IIP
776 ---      GO TO 50
777 --- 20 JJ=1
778 ---      GO TO 50
779 --- 30 II=1

```

```

780 ---      JJ=2
781 ---      50 CONTINUE
782 ---      UR2MU=2.*DR
783 ---      DO 110 I=1,3
784 ---      IIP=I+1
785 ---      CD1RL(1)=(C(IP,IT,IIP)-C(IP,IT,1))/DR
786 ---      110 CD1RL(1)=(C(II,IT,IIP)-C(II,IT,1))/DR
787 ---      CD1R(1)=(3.*CD1RL(1)-CD1RL(2))/2.
788 ---      CD1R(2)=(3.*CD1RL(1)-CD1RL(2))/2.
789 ---      IF(IP.NE.1) GO TO 120
790 ---      CDDR(1)=(COP(IP,IT,2)-COP(IP,IT,1))*3.-
791 ---      1(COP(IP,IT,3)-COP(IP,IT,2))/DR2MU
792 ---      CH4DR(1)=(CH4P(IP,IT,2)-CH4P(IP,IT,1))*3.-
793 ---      1(CH4P(IP,IT,3)-CH4P(IP,IT,2))/DR2MU
794 ---      UFPR(1)=(DIFFPH(IP,IT,2)-DIFFPH(IP,IT,1))*3.-
795 ---      1(DIFFPH(IP,IT,3)-DIFFPH(IP,IT,2))/DR2MU
796 ---      GO TO 130
797 ---      120 CDDR(1)=CDDR(2)
798 ---      CH4DR(1)=CH4DR(2)
799 ---      130 CDDR(2)=(COP(II,IT,2)-COP(II,IT,1))*3.-
800 ---      1(COP(II,IT,3)-COP(II,IT,2))/DR2MU
801 ---      CH4DR(2)=(CH4P(II,IT,2)-CH4P(II,IT,1))*3.-
802 ---      1(CH4P(II,IT,3)-CH4P(II,IT,2))/DR2MU
803 ---      UFPR(2)=(DIFFPH(II,IT,2)-DIFFPH(II,IT,1))*3.-
804 ---      1(DIFFPH(II,IT,3)-DIFFPH(II,IT,2))/DR2MU
805 ---      CALL FIPH(IP,IT,TR,TT,RR,PP,III,II,JJ,CD1R,UFPUR,F1,F2,F3,UAA)
806 ---      RETURN
807 ---      END
808 --- C
809 ---      SUBROUTINE FIP42(IP,IT,IR,TT,RR,F1,F2,F3,CDDR,CH4DR,IIP,IIPD,DR,
810 ---      1UAA)
811 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)
812 ---      1/BLOCK6/TOPO(72,37),TRIP(72,37)
813 ---      2/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
814 ---      3/BLOCK9/PPO,TTU,RR0,TAUR,DR,DT,DR1,DR2,DR3,UTA,UAY
815 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),CDDR(2),CH4DR(2)
816 ---      REAL CD1R(2),UFPR(2),CD1RL(2),CD1R(2),UAA
817 ---      IIP=IP-1
818 ---      IIP=IP+1
819 ---      JJ=IP+2
820 ---      IF(IP.EQ.1) GO TO 10
821 ---      IF(IP.EQ.IIPP) GO TO 20
822 ---      IF(IP.EQ.IIP) GO TO 30
823 ---      GO TO 50
824 ---      10 IIP=IIP
825 ---      GO TO 50
826 ---      20 JJ=1
827 ---      GO TO 50
828 ---      30 IIP=1
829 ---      JJ=2
830 ---      50 CONTINUE
831 ---      IR1M=IR-1
832 ---      IR2M=IR-2
833 ---      IR1P=IR+1
834 ---      DO 100 I=1,2
835 ---      IR1MIP=IR1M+1
836 ---      IR2MIP=IR2M+1
837 ---      CD1RL(1)=(C(IP,IT,IR1MIP)-C(IP,IT,IR2MIP))/DR
838 ---      100 CD1RL(1)=(C(II,IT,IR1MIP)-C(II,IT,IR2MIP))/DR
839 ---      CD1R(1)=(CD1RL(1)+CD1RL(2))/2.
840 ---      CD1R(2)=(CD1R(1)+CD1R(2))/2.
841 ---      IF(IP.NE.1) GO TO 110
842 ---      UFPR(1)=(DIFFPH(IP,IT,IR1P)-DIFFPH(IP,IT,IR1M))/(2.*DR)
843 ---      CDDR(1)=(COP(IP,IT,IR1P)-COP(IP,IT,IR1M))/(2.*DR)
844 ---      CH4DR(1)=(CH4P(IP,IT,IR1P)-CH4P(IP,IT,IR1M))/(2.*DR)
845 ---      GO TO 120
846 ---      110 CONTINUE
847 ---      CDDR(1)=CDDR(2)
848 ---      CH4DR(1)=CH4DR(2)
849 ---      120 CONTINUE
850 ---      UFPR(2)=(DIFFPH(II,IT,IR1P)-DIFFPH(II,IT,IR1M))/(2.*DR)
851 ---      CDDR(2)=(COP(II,IT,IR1P)-COP(II,IT,IR1M))/(2.*DR)
852 ---      CH4DR(2)=(CH4P(II,IT,IR1P)-CH4P(II,IT,IR1M))/(2.*DR)
853 ---      CALL FIPH(IP,IT,IR,TT,RR,PP,III,II,JJ,CD1R,UFPUR,F1,F2,F3,UAA)
854 ---      RETURN
855 ---      END
856 --- C
857 ---      SUBROUTINE FIP43(IP,IT,IR,TT,RR,F1,F2,F3,CDDR,CH4DR,IIP,IIPD,DR,
858 ---      1UAA)
859 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)

```

```

860 ---      1/BLOCK6/TOP0(72,37),TR000(72,37)
861 ---      2/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
862 ---      3/BLOCK9/PPU,TTU,RR0,TAU0,DP,DT,DR1,DR2,DR3,U1A,LAY
863 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),C0DR(2),CH4DR(2)
864 ---      REAL C01R(2),DFPDR(2),C01PL(2),C01RR(2),UAA
865 ---      II=IP-1
866 ---      II=IP+1
867 ---      JJ=IP+2
868 ---      IF(IP.EQ.1) GO TO 10
869 ---      IF(IP.EQ.IIPP) GO TO 20
870 ---      IF(IP.EQ.IIP) GO TO 30
871 ---      GO TO 50
872 ---  10 II=IIP
873 ---      GO TO 50
874 ---  20 JJ=1
875 ---      GO TO 50
876 ---  30 II=1
877 ---      JJ=2
878 ---  50 CONTINUE
879 ---      IR1M=IR-1
880 ---      IR1P=IR+1
881 ---      DRRA1=DR1/(DR1+DR2)
882 ---      DRRA2=DR2/(DR1+DR2)
883 ---      DRRA12=DRRA1/DR2
884 ---      DRRA21=DRRA2/DR1
885 ---      C01RL(1)=(C(IP,IT,IR)-C(IP,IT,IR1M))/DR1
886 ---      C01RL(2)=(C(IP,IT,IR1P)-C(IP,IT,IR))/DR2
887 ---      C01RR(1)=(C(II,IT,IR)-C(II,IT,IR1M))/DR1
888 ---      C01RR(2)=(C(II,IT,IR1P)-C(II,IT,IR))/DR2
889 ---      C01R(1)=DRRA1*C01RL(2)+DRRA2*C01RL(1)
890 ---      C01R(2)=DRRA1*C01RR(2)+DRRA2*C01RR(1)
891 ---      IF(IP.NE.1) GO TO 60
892 ---      DFPDR(1)=DRRA12*(DIFFPH(IP,IT,IR1P)-DIFFPH(IP,IT,IR))+DRRA21*
893 ---      1(DIFFPH(IP,IT,IR)-DIFFPH(II,IT,IR1M))
894 ---      C0DR(1)=DRRA12*(COP(IP,IT,IR1P)-COP(IP,IT,IR))+DRRA21*(COP(IP,IT,
895 ---      1IR)-COP(II,IT,IR1M))
896 ---      CH4DR(1)=DRRA12*(CH4P(IP,IT,IR1P)-CH4P(IP,IT,IR))+DRRA21*
897 ---      1(CH4P(IP,IT,IR)-CH4P(II,IT,IR1M))
898 ---      GO TO 70
899 ---  60 C0DR(1)=C0DR(2)
900 ---      CH4DR(1)=CH4DR(2)
901 ---  70 DFPDR(2)=DRRA12*(DIFFPH(II,IT,IR1P)-DIFFPH(II,IT,IR))+DRRA21*
902 ---      1(DIFFPH(II,IT,IR)-DIFFPH(II,IT,IR1M))
903 ---      C0DR(2)=DRRA12*(COP(II,IT,IR1P)-COP(II,IT,IR))+DRRA21*(COP(II,IT,
904 ---      1IR)-COP(II,IT,IR1M))
905 ---      CH4DR(2)=DRRA12*(CH4P(II,IT,IR1P)-CH4P(II,IT,IR))+DRRA21*
906 ---      1(CH4P(II,IT,IR)-CH4P(II,IT,IR1M))
907 ---      CALL FIPH(IP,IT,IR,IT,RR,PP,II,II,JJ,C01R,DFPDR,F1,F2,F3,UAA)
908 ---      RETURN
909 ---      END
910 ---
911 ---  C
912 ---      SUBROUTINE FIPH4(IP,IT,IR,TT,RP,F1,F2,F3,C0DR,CH4DR,IIP,IIPP,DP,
913 ---      1UAA)
914 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)
915 ---      1/BLOCK6/TOP0(72,37),TR000(72,37)
916 ---      2/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
917 ---      3/BLOCK9/PPU,TTU,RR0,TAU0,DP,DT,DR1,DR2,DR3,U1A,LAY
918 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),C0DR(2),CH4DR(2)
919 ---      REAL C01R(2),DFPDR(2),C01PL(2),C01RR(2),UAA
920 ---      II=IP-1
921 ---      II=IP+1
922 ---      JJ=IP+2
923 ---      IF(IP.EQ.1) GO TO 10
924 ---      IF(IP.EQ.IIPP) GO TO 20
925 ---      IF(IP.EQ.IIP) GO TO 30
926 ---      GO TO 50
927 ---  10 II=IIP
928 ---      GO TO 50
929 ---  20 JJ=1
930 ---      GO TO 50
931 ---  30 II=1
932 ---      JJ=2
933 ---  50 CONTINUE
934 ---      IR1M=IR-1
935 ---      IR1P=IR+1
936 ---      DRRA2=DR2/(DR2+DR3)
937 ---      DRRA3=DR3/(DR2+DR3)
938 ---      DRRA23=DRRA2/DR3
939 ---      DRRA32=DRRA3/DR2

```



```

959 --- CD1RL(1)=(C(IP,IT,IR)-C(IP,IT,IR1M))/DR2
960 --- CD1RL(2)=(C(IP,IT,IR1P)-C(IP,IT,IR))/DR3
961 --- CD1RR(1)=(C(II,IT,IR)-C(II,IT,IR1M))/DR2
962 --- CD1RR(2)=(C(II,IT,IR1P)-C(II,IT,IR))/DR3
963 --- CD1R(1)=DRRA2*CD1RL(2)+DRRA3*CD1RL(1)
964 --- CD1R(2)=DRRA2*CD1RR(2)+DRRA3*CD1RR(1)
965 --- IF(IP.NE.1) GO TO 60
966 --- UFPDR(1)=DRRA23*(DIFFPH(IP,IT,IR1P)-DIFFPH(IP,IT,IR))+DRRA32*
967 --- 1(DIFFPH(IP,IT,IR)-DIFFPH(IP,IT,IR1M))
968 --- CUDR(1)=DRRA23*(COP(IP,IT,IR1P)-COP(IP,IT,IR))+DRRA32*(COP(IP,IT,
969 --- IR)-COP(IP,IT,IR1M))
970 --- CH4DR(1)=DRRA23*(CH4P(IP,IT,IR1P)-CH4P(IP,IT,IR))+DRRA32*
971 --- 1(CH4P(IP,IT,IR)-CH4P(IP,IT,IR1M))
972 --- GO TO 70
973 --- 60 CDDR(1)=CDDR(2)
974 --- CH4DR(1)=CH4DR(2)
975 --- 70 UFPDR(2)=DRRA23*(DIFFPH(II,IT,IR1P)-DIFFPH(II,IT,IR))+DRRA32*
976 --- 1(DIFFPH(II,IT,IR)-DIFFPH(II,IT,IR1M))
977 --- CDDR(2)=DRRA23*(COP(II,IT,IR1P)-COP(II,IT,IR))+DRRA32*(COP(II,IT,
978 --- IR)-COP(II,IT,IR1M))
979 --- CH4DR(2)=DRRA23*(CH4P(II,IT,IR1P)-CH4P(II,IT,IR))+DRRA32*
980 --- 1(CH4P(II,IT,IR)-CH4P(II,IT,IR1M))
981 --- CALL FIPH(IP,IT,IR,IT,RR,PP,III,II,JJ,CD1R,UFPDR,F1,F2,F3,UAA)
982 --- RETURN
983 --- END
984 --- C
985 --- SUBROUTINE FIPH5(IP,IT,IR,TT,RR,F1,F2,F3,CDDR,CH4DR,
986 --- I1P,I1R,I1PP,I1RR,I1RRR,I1RRP,I1RRP,IR,UAA)
987 --- COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)
988 --- 1/BLOCK6/TOPO(72,37),TROPO(72,37)
989 --- 2/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
990 --- 3/BLOCK9/PPU,TTU,RRU,TAYU,OP,OT,DM1,DM2,DM3,DTA,DAY
991 --- REAL F1(2),F2(2),F3(2),CDDR(2),CH4DR(2)
992 --- REAL CD1R(2),UFPDR(2),CD1R(3),CD1RR(3),UAA
993 --- I1I=IP-1
994 --- I1I=IP+1
995 --- JJ=IP+2
996 --- IF(IP.EQ.1) GO TO 10
997 --- IF(IP.EQ.I1PP) GO TO 20
998 --- IF(IP.EQ.I1P) GO TO 30
999 --- GO TO 50
1000 --- 10 I1I=I1P
1001 --- GO TO 50
1002 --- 20 JJ=1
1003 --- GO TO 50
1004 --- 30 I1I=1
1005 --- JJ=2
1006 --- 50 CONTINUE
1007 --- DR2MU=2.*DR
1008 --- DO 120 I=1,3
1009 --- 14RIP=IRKKK+I
1010 --- 15RIP=IRRRR+I
1011 --- CD1RL(1)=(C(IP,IT,I4RIP)-C(IP,IT,I5RIP))/DR
1012 --- 120 CD1RR(1)=(C(II,IT,I4RIP)-C(II,IT,I5RIP))/DR
1013 --- CD1R(1)=(3.*CD1RL(3)-CD1RL(2))/2.
1014 --- CD1R(2)=(3.*CD1RR(3)-CD1RR(2))/2.
1015 --- IF(IP.NE.1) GO TO 60
1016 --- CDDR(1)=(COP(IP,IT,IR)-COP(IP,IT,I1RR))*3.-
1017 --- 1(COP(IP,IT,I1RR)-COP(IP,IT,I1RRR))/DR2MU
1018 --- CH4DR(1)=(CH4P(IP,IT,IR)-CH4P(IP,IT,I1RR))*3.-
1019 --- 1(CH4P(IP,IT,I1RR)-CH4P(IP,IT,I1RRR))/DR2MU
1020 --- UFPDR(1)=(DIFFPH(IP,IT,IR)-DIFFPH(IP,IT,I1RR))*3.-
1021 --- 1(DIFFPH(IP,IT,I1RR)-DIFFPH(IP,IT,I1RRR))/DR2MU
1022 --- GO TO 70
1023 --- 60 CDDR(1)=CDDR(2)
1024 --- CH4DR(1)=CH4DR(2)
1025 --- 70 CDDR(2)=(COP(II,IT,IR)-COP(II,IT,I1RR))*3.-
1026 --- 1(COP(II,IT,I1RR)-COP(II,IT,I1RRR))/DR2MU
1027 --- CH4DR(2)=(CH4P(II,IT,IR)-CH4P(II,IT,I1RR))*3.-
1028 --- 1(CH4P(II,IT,I1RR)-CH4P(II,IT,I1RRR))/DR2MU
1029 --- UFPDR(2)=(DIFFPH(II,IT,IR)-DIFFPH(II,IT,I1RR))*3.-
1030 --- 1(DIFFPH(II,IT,I1RR)-DIFFPH(II,IT,I1RRR))/DR2MU
1031 --- CALL FIPH(IP,IT,IR,IT,RR,PP,III,II,JJ,CD1R,UFPDR,F1,F2,F3,UAA)
1032 --- RETURN
1033 --- END
1034 --- C
1035 --- SUBROUTINE FIPH(IP,IT,IR,TT,RR,PP,III,II,JJ,CD1R,UFPDR,F1,F2,F3,
1036 --- UAA)
1037 --- COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)
1038 --- 1/BLOCK6/TOPO(72,37),TROPO(72,37)

```

```

1019 --- 2/BL0CK9/PP0,TT0,RR0,TA0,DP,DT,DR1,DR2,DR3,UIA,DAY
1020 --- REAL F1(2),F2(2),F3(2)
1021 --- REAL CD1R(2),DIFPH(2),CD1PHI(3),TOPD1P(3),TR0D1P(3),TR0(4)
1022 --- 1,CD1P(2),TOP1P(2),TR01P(2),DIFPH(3),DIFPH(2),A(2),F(2),X(2),
1023 --- 2,CA(2),UA(2),DIFPH(2),PSCC(2),PSCC1(2),PSCC2(2),PSCD(2),PSDM(2)
1024 --- TR0(1)=TR0P0(II,IT)-TOP0(III,IT)
1025 --- IR0(2)=TR0P0(IP,IT)-TOP(,IP,IT)
1026 --- IR0(3)=TR0P0(II,IT)-TOP(,II,IT)
1027 --- IR0(4)=TR0P0(JJ,IT)-TOP(,JJ,IT)
1028 --- CD1PHI(1)=(C(IP,IT,IR)-C(II,IT,IR))/DP
1029 --- CD1PHI(2)=(C(II,IT,IR)-C(IP,IT,IR))/DP
1030 --- CD1PHI(3)=(C(JJ,IT,IR)-C(II,IT,IR))/DP
1031 --- TOPD1P(1)=(TOP0(IP,IT)-TOP0(III,IT))/DP
1032 --- TOPD1P(2)=(TOP0(II,IT)-TOP0(IP,IT))/DP
1033 --- TOPD1P(3)=(TOP0(JJ,IT)-TOP0(II,IT))/DP
1034 --- DO 40 I=1,5
1035 --- 40 TR0D1P(I)=(TR0(I+1)-TR0(I))/P
1036 --- UIFPH(1)=(DIFPH(IP,IT,IR)-DIFPH(II,IT,IR))/DP
1037 --- UIFPH(2)=(DIFPH(II,IT,IR)-DIFPH(IP,IT,IR))/DP
1038 --- UIFPH(3)=(DIFPH(JJ,IT,IR)-DIFPH(II,IT,IR))/DP
1039 --- IF(IP.EQ.1) GO TO 10
1040 --- L=2
1041 --- F1(1)=F1(2)
1042 --- F2(1)=F2(2)
1043 --- F3(1)=F3(2)
1044 --- GO TO 20
1045 --- 10 L=1
1046 --- R(1)=TOP0(IP,IT)+RR*TR0(2)
1047 --- CA(1)=C(IP,IT,IR)
1048 --- DIFPH(1)=DIFPH(IP,IT,IR)
1049 --- UA(1)=U(IP,IT,IR)
1050 --- 20 CONTINUE
1051 --- COSTT=COS(IT)
1052 --- JAA=(U(IP,IT,IR)+U(II,IT,IR))/2.
1053 --- R(2)=TOP0(II,IT)+RR*TR0(3)
1054 --- CA(2)=C(II,IT,IR)
1055 --- DIFPH(2)=DIFPH(II,IT,IR)
1056 --- UA(2)=U(II,IT,IR)
1057 --- DO 60 I=L,2
1058 --- IIP=I+1
1059 --- CD1P(I)=(CD1PHI(I)+CD1PHI(IIP))/2.
1060 --- IPD1P(I)=(TOPD1P(I)+TOPD1P(IIP))/2.
1061 --- IRD1P(I)=(TR0D1P(I)+TR0D1P(IIP))/2.
1062 --- 60 JFPH(I)=(UIFPH(I)+UIFPH(IIP))/2.
1063 --- DO 150 I=L,2
1064 --- 150 A(I)=TOP1P(I)+RR*TR1P(I)
1065 --- DO 140 I=L,2
1066 --- 140 X(I)=ABS(R(I)*COSTT)**2.
1067 --- DO 150 I=L,2
1068 --- IIP=I+1
1069 --- PSCC(I)=UA(I)/(R(I)*COSTT)
1070 --- PSCC1(I)=DIFPH(I)/(CA(I)*X(I))*(-CD1P(I)+A(I)*CD1P(I)/TR0(IIP))
1071 --- PSCC2(I)=-(DIFPH(I)-DIFPH(I)*A(I)/TR0(IIP))/X(I)
1072 --- F1(I)=PSCC(I)+PSCC1(I)+PSCC2(I)
1073 --- PSCD(I)=DIFPH(I)/X(I)
1074 --- F2(I)=PSCD(I)
1075 --- PSDM(I)=2.*A(I)*DIFPH(I)/(TR(IIP)*X(I))
1076 --- 150 F3(I)=PSDM(I)
1077 --- RETURN
1078 --- END
1079 --- C
1080 --- SUBROUTINE CLMP(IT,IT,TP,F1,F2,F3,CD1R,CH4L)
1081 --- 1ACOL,FCOL,FCH4L,IIP,UAA)
1082 --- COMMON /BL0CK7/COPI(2,37,3),CP4P(72,37,3)
1083 --- 1/BL0CK7/PP0,TT0,RR0,TA0,DP,DT,DR1,DR2,DR3,UIA,DAY
1084 --- REAL ACOL(2,2),FCOL(2),FCH4L(2)
1085 --- 1,CD1R(2),CH4R(2),F1(2),F2(2),F3(2),ACOL1(2,2),ACOL2(2,2)
1086 --- 2,P1(2,2),P2(2,2),P3(2,2),P5(2,2),A(2,2),B(2,2),C(2,2)
1087 --- IF(UAA.GE.0.) GO TO 10
1088 --- PA=-1.
1089 --- GO TO 20
1090 --- 10 PA=1.
1091 --- 20 CONTINUE
1092 --- P1(1,1)=(1./3.-PA/4.)*DP
1093 --- P1(1,2)=P1(1,1)-DP/6.
1094 --- P1(2,1)=(1./6.+PA/4.)*DP
1095 --- P1(2,2)=P1(2,1)+DP/6.
1096 --- P2(1,1)=-(F1(2)+2.*F1(1))/6.+PA*(F1(2)+F1(1))/4.
1097 --- P2(1,2)=-P2(1,1)
1098 --- P2(2,1)=-(2.*F1(2)+F1(1))/6.-PA*(F1(2)+F1(1))/4.

```

```

1099 --- P2(2,2)=-P2(2,1)
1100 --- P3(1,1)=-F2(1)/DP
1101 --- P3(1,2)=-P3(1,1)
1102 --- P3(2,1)=-F2(2)/DP
1103 --- P3(2,2)=-P3(2,1)
1104 --- P5(1,1)=- (F3(2)+2.*F3(1))/6.+PA*(F3(2)+F3(1))/4.
1105 --- P5(1,2)=-P5(1,1)
1106 --- P5(2,1)=- (2.*F3(2)+F3(1))/6.-PA*(F3(2)+F3(1))/4.
1107 --- P5(2,2)=-P5(2,1)
1108 --- DO 80 I=1,2
1109 --- DO 80 J=1,2
1110 --- A(I,J)=P1(I,J)
1111 --- B(I,J)=P2(I,J)+P3(I,J)
1112 --- A0 C(I,J)=P5(I,J)
1113 --- DO 30 I=1,2
1114 --- DO 30 J=1,2
1115 --- ACOL(I,J)=A(I,J)+DTA*B(I,J)/2.
1116 --- ACOL1(I,J)=A(I,J)-DTA*B(I,J)/2.
1117 --- 30 ACOL2(I,J)=-DTA*C(I,J)
1118 --- IF(IP.EQ.IIP) GO TO 50
1119 --- DO 40 I=1,2
1120 --- FCOL(I)=0.
1121 --- FCH4L(I)=0.
1122 --- DO 40 J=1,2
1123 --- FCOL(I)=ACOL1(I,J)*COP(IP-1+J,IT,IR)+ACOL2(I,J)*COPR(J)+FCOL(I)
1124 --- FCH4L(I)=ACOL1(I,J)*CH4P(IP-1+J,IT,IR)+ACOL2(I,J)*CH4DR(J)
1125 --- 1+FCH4L(I)
1126 --- 40 CONTINUE
1127 --- GO TO 60
1128 --- 50 CONTINUE
1129 --- DO 70 I=1,2
1130 --- FCOL(I)=ACOL1(I,1)*COP(IIP,IT,IR)
1131 --- 1+ACOL1(I,2)*COP(1,IT,IR)+ACOL2(I,1)*COPR(1)+ACOL2(I,2)*COPR(2)
1132 --- FCH4L(I)=ACOL1(I,1)*CH4P(IIP,IT,IR)+ACOL1(I,2)*CH4P(1,IT,IR)+
1133 --- 1ACOL2(I,1)*CH4DR(1)+ACOL2(I,2)*CH4DR(2)
1134 --- 70 CONTINUE
1135 --- 60 CONTINUE
1136 --- RETURN
1137 --- END
1138 --- C
1139 --- SUBROUTINE CGMR(IP,ACOL,FCOL,FCH4L,
1140 --- 1ACOGA,ACOGH,ACOGC,FCOG,FCH4R,D,IIP)
1141 --- REAL ACOGA(IIP),ACOGH(IIP),ACOGC(IIP),FCOG(IIP),FCH4G(IIP),
1142 --- 1ACOL(2,2),FCOL(2),FCH4L(2),D
1143 --- IF(IP.EQ.IIP) GO TO 10
1144 --- ACOGA(IP)=ACOGA(IP)+ACOL(1,1)
1145 --- ACOGA(IP+1)=ACOL(2,2)
1146 --- ACOGH(IP+1)=ACOL(2,1)
1147 --- ACOGC(IP)=ACOL(1,2)
1148 --- FCOG(IP)=FCOG(IP)+FCOL(1)
1149 --- FCOG(IP+1)=FCOL(2)
1150 --- FCH4G(IP)=FCH4G(IP)+FCH4L(1)
1151 --- FCH4G(IP+1)=FCH4L(2)
1152 --- GO TO 20
1153 --- 10 CONTINUE
1154 --- ACOGA(IIP)=ACOGA(IIP)+ACOL(1,1)
1155 --- D=ACOL(1,2)
1156 --- FCOG(IIP)=FCOG(IIP)+FCOL(1)
1157 --- FCH4G(IIP)=FCH4G(IIP)+FCH4L(1)
1158 --- 20 CONTINUE
1159 --- RETURN
1160 --- END
1161 --- C
1162 --- SUBROUTINE SOLPHI(N,A,B,C,D,F,X,KS)
1163 --- REAL A(N),B(N),C(1),F(N),X(N),D
1164 --- REAL E(100),A1(100),C1(100),Y(100),YY
1165 --- N1=N-1
1166 --- N2=N-2
1167 --- N3=N-3
1168 --- IF(KS.EQ.1) GO TO 10
1169 --- A1(1)=A(1)
1170 --- C1(1)=C(1)/A1(1)
1171 --- DO 20 I=1,N2
1172 --- IIP=I+1
1173 --- A1(IIP)=A(IIP)-B(IIP)*C1(1)
1174 --- 20 C1(IIP)=C(IIP)/A1(IIP)
1175 --- E(1)=D
1176 --- DO 30 I=1,N3
1177 --- 30 E(I+1)=-E(I)*C1(I)

```

```

1178 ---      E(N1)=B(N1)-E(N2)*C1(I2)
1179 ---      E(N)=A(N)-E(N1)*C1(N1)
1180 ---      10 CONTINUE
1181 ---      Y(1)=F(1)/A1(1)
1182 ---      DO 40 I=1,N2
1183 ---      I1P=I+1
1184 ---      40 Y(I1P)=(F(I1P)-R(I1P)*Y(I))/A1(I1P)
1185 ---      YY=0.
1186 ---      DO 50 I=1,N1
1187 ---      50 YY=YY+E(I)*Y(I)
1188 ---      Y(N)=(F(N)-YY)/E(N)
1189 ---      X(N)=Y(N)
1190 ---      DO 60 J=1,N1
1191 ---      60 X(N-J)=Y(N-J)-C1(N-J)*X(N+1-J)
1192 ---      RETURN
1193 ---      END
1194 --- C
1195 ---      SUBROUTINE THETA(IIP,IIT,IIF,IITT,IIRR,IITTT,IIRRR,IRRRR,IKRRR)
1196 ---      REAL CODR(2),CH4DR(2),ACOL(2,2),FCOL(2),FCH4L(2),FCOG(35)
1197 ---      1,FCH4G(35),ACOGA(35),ACOGB(35),ACOGC(35),X(35)
1198 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),VAA
1199 ---      COMMON /BLOCK9/PPU,ITU,PRO,TAU,DP,DT,DR1,DR2,DR3,DTA,DAY
1200 ---      1/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
1201 ---      DO 10 IR=1,IIR
1202 ---      IF(IR.EQ.1) GO TO 100
1203 ---      IF(IR.EQ.2,OR,IR.EQ.3) GO TO 110
1204 ---      IF(IR.EQ.4) GO TO 120
1205 ---      IF(IR.EQ.5) GO TO 130
1206 ---      IF(IR.EQ.IIR) GO TO 140
1207 ---      DR=DR3
1208 ---      GO TO 150
1209 ---      110 DR=DR1
1210 ---      150 KR=KR+DR
1211 ---      DO 11 IP=1,IIP
1212 ---      PP=PP0+(IP-1)*DP
1213 ---      IF(IP.GE.IIP/2+1) GO TO 30
1214 ---      II=IP+IIP/2
1215 ---      GO TO 40
1216 ---      30 II=IP-IIP/2
1217 ---      40 CONTINUE
1218 ---      DO 20 IT=1,IITT
1219 ---      CALL FITH2(IP,IT,IR,PP,RR,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,II,IITT,DR,VAA)
1220 ---      CALL CLMT(IP,IT,IR,DP,DT,DR,DTA,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,
1221 ---      1ACOL,FCOL,FCH4L,VAA)
1222 ---      CALL CGMT(IP,IT,IR,ACOL,FCOL,FCH4L,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,FCH4G,
1223 ---      1IIT,IITT,IITTT)
1224 ---      20 CONTINUE
1225 ---      CALL SOLTHE(IITT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,X,0)
1226 ---      DO 50 I=2,IITT
1227 ---      50 COP(IP,I,IR)=X(I-1)
1228 ---      CALL SOLTHE(IITT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCH4G,X,1)
1229 ---      DO 60 I=2,IITT
1230 ---      60 CH4P(IP,I,IR)=X(I-1)
1231 ---      11 CONTINUE
1232 ---      GO TO 10
1233 ---      100 DR=DR1
1234 ---      KR=KR0
1235 ---      DO 12 IP=1,IIP
1236 ---      PP=PP0+(IP-1)*DP
1237 ---      IF(IP.GE.IIP/2+1) GO TO 31
1238 ---      II=IP+IIP/2
1239 ---      GO TO 41
1240 ---      31 II=IP-IIP/2
1241 ---      41 CONTINUE
1242 ---      DO 21 IT=1,IITT
1243 ---      CALL FITH1(IP,IT,IR,PP,RR,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,II,IITT,DR,VAA)
1244 ---      CALL CLMT(IP,IT,IR,DP,DT,DR,DTA,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,
1245 ---      1ACOL,FCOL,FCH4L,VAA)
1246 ---      CALL CGMT(IP,IT,IR,ACOL,FCOL,FCH4L,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,FCH4G,
1247 ---      1IIT,IITT,IITTT)
1248 ---      21 CONTINUE
1249 ---      CALL SOLTHE(IITT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,X,0)
1250 ---      DO 51 I=2,IITT
1251 ---      51 COP(IP,I,IR)=X(I-1)
1252 ---      CALL SOLTHE(IITT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCH4G,X,1)
1253 ---      DO 61 I=2,IITT
1254 ---      61 CH4P(IP,I,IR)=X(I-1)
1255 ---      12 CONTINUE
1256 ---      GO TO 10

```

```

1257 --- 120 UR=DR1
1258 --- KR=KR+DR
1259 --- UU 13 IP=1,IIP
1260 --- PP=PP0+(IP-1)*DP
1261 --- IF(IP.GE.IIP/2+1) GO TO 32
1262 --- II=IP+IIP/2
1263 --- GO TO 42
1264 --- 32 II=IP-IIP/2
1265 --- 42 CONTINUE
1266 --- UU 22 IT=1,IITT
1267 --- CALL FITH3(IP,IT,IR,PP,RR,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,II,IITT,DR,VAA)
1268 --- CALL CLMT(IP,IT,IR,DP,DT,DR,DTA,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,
1269 --- 1ACOL,FCOL,FCH4L,VAA)
1270 --- CALL CGMT(IP,IT,IR,ACOL,FCOL,FCH4L,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,FCH4G,
1271 --- 1IIT,IITT,IITTT)
1272 --- 22 CONTINUE
1273 --- CALL SOLTHE(IITTT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,X,0)
1274 --- UU 52 I=2,IITT
1275 --- 52 COP(IP,I,IR)=X(I-1)
1276 --- CALL SOLTHE(IITTT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCH4G,X,1)
1277 --- UU 62 I=2,IITT
1278 --- 62 CH4P(IP,I,IR)=X(I-1)
1279 --- 13 CONTINUE
1280 --- GO TO 10
1281 --- 130 UR=DR2
1282 --- KR=KR+DR
1283 --- UU 14 IP=1,IIP
1284 --- PP=PP0+(IP-1)*DP
1285 --- IF(IP.GE.IIP/2+1) GO TO 33
1286 --- II=IP+IIP/2
1287 --- GO TO 43
1288 --- 33 II=IP-IIP/2
1289 --- 43 CONTINUE
1290 --- UU 23 IT=1,IITT
1291 --- CALL FITH4(IP,IT,IR,PP,RR,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,II,IITT,DR,VAA)
1292 --- CALL CLMT(IP,IT,IR,DP,DT,DR,DTA,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,
1293 --- 1ACOL,FCOL,FCH4L,VAA)
1294 --- CALL CGMT(IP,IT,IR,ACOL,FCOL,FCH4L,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,FCH4G,
1295 --- 1IIT,IITT,IITTT)
1296 --- 23 CONTINUE
1297 --- CALL SOLTHE(IITTT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,X,0)
1298 --- UU 53 I=2,IITT
1299 --- 53 COP(IP,I,IR)=X(I-1)
1300 --- CALL SOLTHE(IITTT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCH4G,X,1)
1301 --- UU 63 I=2,IITT
1302 --- 63 CH4P(IP,I,IR)=X(I-1)
1303 --- 14 CONTINUE
1304 --- GO TO 10
1305 --- 140 UR=DR3
1306 --- KR=KR+DR
1307 --- UU 15 IP=1,IIP
1308 --- PP=PP0+(IP-1)*DP
1309 --- IF(IP.GE.IIP/2+1) GO TO 34
1310 --- II=IP+IIP/2
1311 --- GO TO 44
1312 --- 34 II=IP-IIP/2
1313 --- 44 CONTINUE
1314 --- UU 24 IT=1,IITT
1315 --- CALL FITH5(IP,IT,IR,PP,RR,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,II,
1316 --- 1IIR,IITT,IIRR,IIPRR,IRRRR,IRRRR,DR,VAA)
1317 --- CALL CLMT(IP,IT,IR,DP,DT,DR,DTA,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,
1318 --- 1ACOL,FCOL,FCH4L,VAA)
1319 --- CALL CGMT(IP,IT,IR,ACOL,FCOL,FCH4L,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,FCH4G,
1320 --- 1IIT,IITT,IITTT)
1321 --- 24 CONTINUE
1322 --- CALL SOLTHE(IITTT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCOG,X,0)
1323 --- UU 54 I=2,IITT
1324 --- 54 COP(IP,I,IR)=X(I-1)
1325 --- CALL SOLTHE(IITTT,ACOGA,ACOGB,ACOGC,FCH4G,X,1)
1326 --- UU 64 I=2,IITT
1327 --- 64 CH4P(IP,I,IR)=X(I-1)
1328 --- 15 CONTINUE
1329 --- 10 CONTINUE
1330 --- UU 70 J=1,IIR
1331 --- COS=0.
1332 --- CH4S=0.
1333 --- CON=0.
1334 --- CH4N=0.
1335 --- UU 80 I=1,IIP

```

```

1336 ---      COS=COS+COP(I,2,J)
1337 ---      CH4S=CH4S+CH4P(I,2,J)
1338 ---      CON=CON+COP(I,IITT,J)
1339 ---      80 CH4N=CH4N+CH4P(I,IITT,J)
1340 ---      COS=COS/IIP
1341 ---      CH4S=CH4S/IIP
1342 ---      CON=CON/IIP
1343 ---      CH4N=CH4N/IIP
1344 ---      DO 90 K=1,IIP
1345 ---      COP(K,1,J)=COS
1346 ---      CH4P(K,1,J)=CH4S
1347 ---      COP(K,IIT,J)=CON
1348 ---      90 CH4P(K,IIT,J)=C,-4N
1349 ---      70 CONTINUE
1350 ---      RETURN
1351 ---      END
1352 --- C
1353 ---      SUBROUTINE FITH1(IP,IT,IR,PP,RP,F1,F2,F3,CDR,CH4DR,IT,IITT,DR,
1354 ---      1VAA)
1355 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,3)/BLOCK4/V(72,37,9),DIFFTH(72,37,9)
1356 ---      1/BLOCK6/TOPO(72,37),TRPO(72,37)/BLOCK8/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1357 ---      2/BLOCK9/PPU,TTU,RRU,TARU,DP,DT,DR1,DR2,DR3,UTA,DAY
1358 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),CDR(2),CH4DR(2)
1359 ---      REAL CD1R(2),DFTDR(2),CD1RL(3),CD1RR(3),TANTI(2),VAA
1360 ---      IT=IT+(IT-1)*DT
1361 ---      I1=IP
1362 ---      I2=IP
1363 ---      III=IT-1
1364 ---      JJ=IT+1
1365 ---      JJJ=IT+2
1366 ---      IF(IT.EQ.1) GO TO 100
1367 ---      IF(IT.EQ.IITT) GO TO 110
1368 ---      TANTI(1)=TAR(IIT)
1369 ---      TANTI(2)=TAR(IT+DT)
1370 ---      GO TO 120
1371 ---      100 I1=2
1372 ---      I1=I1
1373 ---      TANTI(1)=TAR(IT+DT/100.)
1374 ---      TANTI(2)=TAR(IT+DT)
1375 ---      GO TO 120
1376 ---      110 JJJ=IITT
1377 ---      I2=I1
1378 ---      TANTI(1)=TAR(IT)
1379 ---      TANTI(2)=TAR(IT+0.94*DT)
1380 ---      120 CONTINUE
1381 ---      ITM=IT-1
1382 ---      DO 60 I=1,3
1383 ---      I1P=I+1
1384 ---      CD1RL(I)=(C(IP,IT,I1P)-C(IP,IT,I))/DR
1385 ---      60 CD1RR(I)=(C(IP,JJ,I1P)-C(IP,JJ,I))/DR
1386 ---      CD1R(1)=(3.*CD1RL(1)-CD1RL(2))/2.
1387 ---      CD1R(2)=(3.*CD1RR(1)-CD1RR(2))/2.
1388 ---      IF(IT.NE.1) GO TO 10
1389 ---      L=1
1390 ---      GO TO 20
1391 ---      10 L=2
1392 ---      CDR(1)=CDR(2)
1393 ---      CH4DR(1)=CH4DR(2)
1394 ---      20 CONTINUE
1395 ---      DO 70 I=L,2
1396 ---      ITMIP=ITM+1
1397 ---      UFTOR(I)=(3.*(DIFFTH(IP,ITMIP,2)-DIFFTH(IP,ITMIP,1))
1398 ---      1-(DIFFTH(IP,ITMIP,3)-DIFFTH(IP,ITMIP,2)))/(2.*DR)
1399 ---      COUR(I)=(CO(IP,ITMIP,2)-CO(IP,ITMIP,1))*3.-
1400 ---      1(CO(IP,ITMIP,3)-CO(IP,ITMIP,2)))/(2.*DR)
1401 ---      CH4DR(I)=(CH4(IP,ITMIP,2)-CH4(IP,ITMIP,1))*3.-
1402 ---      1(CH4(IP,ITMIP,3)-CH4(IP,ITMIP,2)))/(2.*DR)
1403 ---      70 CONTINUE
1404 ---      CALL FITH(IP,IT,IR,IT,PP,I1,I2,III,JJ,JJJ,TANTI,CD1R,
1405 ---      1UFTOR,F1,F2,F3,VAA)
1406 ---      RETURN
1407 ---      END
1408 --- C
1409 ---      SUBROUTINE FITH2(IP,IT,IR,PP,RP,F1,F2,F3,CDR,CH4DR,IT,IITT,DR,
1410 ---      1VAA)
1411 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,3)/BLOCK4/V(72,37,9),DIFFTH(72,37,9)
1412 ---      1/BLOCK6/TOPO(72,37),TRPO(72,37)/BLOCK8/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1413 ---      2/BLOCK9/PPU,TTU,RRU,TARU,DP,DT,DR1,DR2,DR3,UTA,DAY
1414 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),CDR(2),CH4DR(2)
1415 ---      REAL CD1R(2),DFTDR(2),CD1RL(2),CD1RR(2),TANTI(2),VAA

```

```

1416 ---      IT=TT0+(IT-1)*DT
1417 ---      I1=IP
1418 ---      I2=IP
1419 ---      I1I=I1-1
1420 ---      JJ=IT+1
1421 ---      JJJ=IT+2
1422 ---      IF(IT.EQ.1) GO TO 100
1423 ---      IF(IT.EQ.IITT) GO TO 110
1424 ---      IANTT(1)=TAN(IT)
1425 ---      IANTT(2)=TAN(IT+DT)
1426 ---      GO TO 120
1427 --- 100 I1I=2
1428 ---      I1=I1
1429 ---      IANTI(1)=TAN(IT0+DT/100.)
1430 ---      IANTT(2)=TAN(IT0+DT)
1431 ---      GO TO 120
1432 --- 110 JJJ=IITT
1433 ---      I2=I1
1434 ---      IANTI(1)=TAN(IT)
1435 ---      IANTT(2)=TAN(IT+0.99*DT)
1436 --- 120 CONTINUE
1437 ---      IR1M=IR-1
1438 ---      IR2M=IR-2
1439 ---      IR1P=IR+1
1440 ---      IT1M=IT-1
1441 ---      DO 30 I=1,2
1442 ---      IR1MIP=IR1M+I
1443 ---      IR2MIP=IR2M+I
1444 ---      CD1RL(I)=(C(IP,IT,IR1MIP)-C(IP,IT,IR2MIP))/DR
1445 --- 30 CD1RR(I)=(C(IP,JJ,IR1MIP)-C(IP,JJ,IR2MIP))/DR
1446 ---      CD1K(1)=(CD1RL(1)+CD1RL(2))/2.
1447 ---      CD1K(2)=(CD1RR(1)+CD1RR(2))/2.
1448 ---      IF(IT.NE.1) GO TO 60
1449 ---      L=1
1450 ---      GO TO 70
1451 --- 60 L=2
1452 ---      CD0R(1)=CD0R(2)
1453 ---      CH4DR(1)=CH4DR(2)
1454 --- 70 CONTINUE
1455 ---      DO 40 I=L,2
1456 ---      IT1MIP=IT1M+I
1457 ---      DIFTOR(I)=(DIFFT4(IP,IT1MIP,IR1P)-DIFFT4(IP,IT1MIP,IR1M))/(2.*DR)
1458 ---      CD0R(I)=(C(IP,IT1MIP,IR1P)-C(IP,IT1MIP,IR1M))/(2.*DR)
1459 --- 40 CH4DR(I)=(CH4(IP,IT1MIP,IR1P)-CH4(IP,IT1MIP,IR1M))/(2.*DR)
1460 ---      CALL FITH(IP,IT,IR,TT,RR,I1,I2,I1I,JJ,JJJ,TANTT,CD1R,
1461 ---      IUFFOR,F1,F2,F3,VAA)
1462 ---      RETURN
1463 ---      END
1464 --- C
1465 ---      SUBROUTINE FITH3(IP,IT,TP,PP,RR,F1,F2,F3,CD0R,CH4DR,IT,IITT,DR,
1466 ---      IVAA)
1467 ---      COMMON /BLOCK1/CO(72,37,9)/BLOCK4/CO(72,37,9)/DIFFT4(72,37,9)
1468 ---      1/BLOCK6/TOPO(72,37)/TR0PO(72,37)/BLOCK3/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1469 ---      2/BLOCK9/PP0,TT0,RR0,TANTT,DR,DT,DR1,DR2,DR3,DTA,DAY
1470 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),CD0R(2),CH4DR(2)
1471 ---      REAL CD1K(2),DFTOR(2),CD1P(2),CD1RR(2),IANTI(2),VAA
1472 ---      IT=TT0+(IT-1)*DT
1473 ---      I1=IP
1474 ---      I2=IP
1475 ---      I1I=I1-1
1476 ---      JJ=IT+1
1477 ---      JJJ=IT+2
1478 ---      IF(IT.EQ.1) GO TO 100
1479 ---      IF(IT.EQ.IITT) GO TO 110
1480 ---      IANTT(1)=TAN(IT)
1481 ---      IANTT(2)=TAN(IT+DT)
1482 ---      GO TO 120
1483 --- 100 I1I=2
1484 ---      I1=I1
1485 ---      IANTI(1)=TAN(IT0+DT/100.)
1486 ---      IANTT(2)=TAN(IT0+DT)
1487 ---      GO TO 120
1488 --- 110 JJJ=IITT
1489 ---      I2=I1
1490 ---      IANTI(1)=TAN(IT)
1491 ---      IANTT(2)=TAN(IT+0.99*DT)
1492 --- 120 CONTINUE
1493 ---      IR1M=IR-1
1494 ---      IR1P=IR+1

```

```

1495 ---      URRA1=DR1/(DP1+DR2)
1496 ---      URRA2=DR2/(DP1+DR2)
1497 ---      URRA12=URRA1/DR2
1498 ---      URRA21=URRA2/DR1
1499 ---      CD1RL(1)=(C(IP,IT,IR)-C(IP,IT,IR1M))/DR1
1500 ---      CD1RL(2)=(C(IP,IT,IR1P)-C(IP,IT,IR))/DR2
1501 ---      CD1RR(1)=(C(IP,JJ,IR)-C(IP,JJ,IR1M))/DR1
1502 ---      CD1RR(2)=(C(IP,JJ,IR1P)-C(IP,JJ,IR))/DR2
1503 ---      CD1R(1)=URRA1*CD1RL(2)+URRA2*CD1RL(1)
1504 ---      CD1R(2)=URRA1*CD1RR(2)+URRA2*CD1RR(1)
1505 ---      IF(IT.EQ.1) GO TO 10
1506 ---      UFTDR(1)=URRA12*(DIFFTH(IP,IT,IR1P)-DIFFTH(IP,IT,IR))+URRA21*
1507 ---      1(DIFFTH(IP,IT,IR)-DIFFTH(IP,IT,IR1M))
1508 ---      CODR(1)=URRA12*(CO(IP,IT,IR1P)-CO(IP,IT,IR))+URRA21*(CO(IP,IT,IR)
1509 ---      1-CO(IP,IT,IR1M))
1510 ---      CH4DR(1)=URRA12*(CH4(IP,IT,IR1P)-CH4(IP,IT,IR))+URRA21*(CH4(IP,IT,
1511 ---      1IR)-CH4(IP,IT,IR1M))
1512 ---      GO TO 20
1513 ---      10 CODR(1)=CODR(2)
1514 ---      CH4DR(1)=CH4DR(2)
1515 ---      20 UFTDR(2)=URRA12*(DIFFTH(IP,JJ,IR1P)-DIFFTH(IP,JJ,IR))+URRA21*
1516 ---      1(DIFFTH(IP,JJ,IR)-DIFFTH(IP,JJ,IR1M))
1517 ---      CODR(2)=URRA12*(CO(IP,JJ,IR1P)-CO(IP,JJ,IR))+URRA21*(CO(IP,JJ,IR)-
1518 ---      1CO(IP,JJ,IR1M))
1519 ---      CH4DR(2)=URRA12*(CH4(IP,JJ,IR1P)-CH4(IP,JJ,IR))+URRA21*(CH4(IP,JJ,
1520 ---      1IR)-CH4(IP,JJ,IR1M))
1521 ---      CALL FITH(IP,IT,IR,IT,IR,I1,I2,I3,JJ,JJ,TANT1,CD1P,
1522 ---      1UFTDR,F1,F2,F3,VAA)
1523 ---      RETURN
1524 ---      END
1525 ---
1526 ---      SUBROUTINE FITH4(IP,IT,IR,PP,RP,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,I1,I2,IR,
1527 ---      1VAA)
1528 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,9),DIFFTH(72,37,9)
1529 ---      1/BLOCK6/TPP(72,37),TRDP(72,37)/BLOCKA/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1530 ---      2/BLOCK3/PP,TT,RR,TAN,DP,DT,DR1,DR2,DR3,UTA,DAY
1531 ---      REAL F1(2),F2(2),F3(2),CODR(2),CH4DR(2)
1532 ---      REAL CD1P(2),UFTDR(2),CD1RL(2),CD1RR(2),TANT1(2),VAA
1533 ---      IT=TT+(IT-1)*DT
1534 ---      I1=IP
1535 ---      I2=IP
1536 ---      I3=IT-1
1537 ---      JJ=IT+1
1538 ---      JJJ=IT+2
1539 ---      IF(IT.EQ.1) GO TO 100
1540 ---      IF(IT.EQ.IITT) GO TO 110
1541 ---      TANT1(1)=TAN(IT)
1542 ---      TANT1(2)=TAN(IT+DT)
1543 ---      GO TO 120
1544 ---      100 I1=2
1545 ---      I3=I1
1546 ---      TANT1(1)=TAN(IT+DT/100.)
1547 ---      TANT1(2)=TAN(IT+DT)
1548 ---      GO TO 120
1549 ---      110 JJJ=IITT
1550 ---      I2=I1
1551 ---      TANT1(1)=TAN(IT)
1552 ---      TANT1(2)=TAN(IT+0.39*DT)
1553 ---      120 CONTINUE
1554 ---      IR1M=IR-1
1555 ---      IR1P=IR+1
1556 ---      URRA2=DR2/(DP2+DR3)
1557 ---      URRA3=DP3/(DP2+DR3)
1558 ---      URRA23=URRA2/DR3
1559 ---      URRA32=URRA3/DR2
1560 ---      CD1RL(1)=(C(IP,IT,IR)-C(IP,IT,IR1M))/DR2
1561 ---      CD1RL(2)=(C(IP,IT,IR1P)-C(IP,IT,IR))/DR3
1562 ---      CD1RR(1)=(C(IP,JJ,IR)-C(IP,JJ,IR1M))/DR2
1563 ---      CD1RR(2)=(C(IP,JJ,IR1P)-C(IP,JJ,IR))/DR3
1564 ---      CD1R(1)=URRA2*CD1RL(2)+URRA3*CD1RL(1)
1565 ---      CD1R(2)=URRA2*CD1RR(2)+URRA3*CD1RR(1)
1566 ---      IF(IT.EQ.1) GO TO 10
1567 ---      UFTDR(1)=URRA23*(DIFFTH(IP,IT,IR1P)-DIFFTH(IP,IT,IR))+URRA32*
1568 ---      1(DIFFTH(IP,IT,IR)-DIFFTH(IP,IT,IR1M))
1569 ---      CODR(1)=URRA23*(CO(IP,IT,IR1P)-CO(IP,IT,IR))+URRA32*(CO(IP,IT,IR)
1570 ---      1-CO(IP,IT,IR1M))
1571 ---      CH4DR(1)=URRA23*(CH4(IP,IT,IR1P)-CH4(IP,IT,IR))+URRA32*
1572 ---      1(CH4(IP,IT,IR)-CH4(IP,IT,IR1M))
1573 ---      GO TO 20

```



```

1574 --- 10 CODR(1)=CODR(2)
1575 --- CH4DR(1)=CH4DR(2)
1576 --- 20 UFTDR(2)=DRKA23*(DIFF1(IP,JJ,IR1F)-DIFFTH(IP,JJ,IR1)) + DRRA32*
1577 --- 1(DIFFTH(IP,JJ,IR1)-DIFF1(IP,JJ,IR1))
1578 --- CODR(2)=DRKA23*(CO(IP,JJ,IR1F)-CO(IP,JJ,IR1))+DRRA32*(CO(IP,JJ,IR1)
1579 --- 1-CO(IP,JJ,IR1F))
1580 --- CH4DR(2)=DRKA23*(CH4(IP,JJ,IR1F)-CH4(IP,JJ,IR1))+DRRA32*(CH4(IP,JJ,
1581 --- IR1)-CH4(IP,JJ,IR1F))
1582 --- CALL FITH(IP,IT,IR,IT,IR,I1,I2,III,JJ,JJJ,TANFI,COIR,
1583 --- 1UFTDR,F1,F2,F3,VAA)
1584 --- RETURN
1585 --- END
1586 --- C
1587 --- SUBROUTINE FIT5(IP,IT,IP,PP,PR,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,II,
1588 --- 1I1,I1T,I1FP,I1RR,TRDR,TRDRR,TRDRRR,DR,VAA)
1589 --- COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,9),DIFFTH(72,37,9)
1590 --- 1/BLOCK6/TPD(72,37),TRDD(72,37)/BLOCK8/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1591 --- 2/BLOCK9/PPU,TTU,RNO,TADU,DP,DT,DM1,DM2,DM3,UTA,DAY
1592 --- REAL F1(2),F2(2),F3(2),CODR(2),CH4DR(2)
1593 --- REAL COIR(2),UFTDR(2),COIRL(3),COIRR(3),TANFI(2),VAA
1594 --- I1=I1D+(IT-1)*I1
1595 --- I1=IP
1596 --- I2=IP
1597 --- I1I=I1-1
1598 --- JJ=IT+1
1599 --- JJJ=IT+2
1600 --- IF(IT.EQ.1) GO TO 100
1601 --- IF(IT.EQ.I1T) GO TO 110
1602 --- IANT1(1)=TA(I1)
1603 --- IANT1(2)=TA(I1+DT)
1604 --- GO TO 120
1605 --- 100 I1I=2
1606 --- I1=I1
1607 --- IANT1(1)=TA(I1D+DT/100.)
1608 --- IANT1(2)=TA(I1D+DT)
1609 --- GO TO 120
1610 --- 110 JJJ=I1T
1611 --- I2=I1
1612 --- IANT1(1)=TA(I1)
1613 --- IANT1(2)=TA(I1+0.99*DT)
1614 --- 120 CONTINUE
1615 --- DO 90 I=1,3
1616 --- I4RIP=IKKKK+1
1617 --- I5RIP=IKKKK+J
1618 --- COIRL(I)=(CO(IP,IT,I4RIP)-CO(IP,IT,I5RIP))/DR
1619 --- 90 COIRR(I)=(CO(IP,JJ,I4RIP)-CO(IP,JJ,I5RIP))/DR
1620 --- COIRL(1)=(3.*COIRL(3)-COIRL(2))/2.
1621 --- COIRR(2)=(3.*COIRR(3)-COIRR(2))/2.
1622 --- IF(IT.EQ.1) GO TO 10
1623 --- L=1
1624 --- GO TO 20
1625 --- 10 L=2
1626 --- CODR(1)=CODR(2)
1627 --- CH4DR(1)=CH4DR(2)
1628 --- 20 CONTINUE
1629 --- IT1M=IT-1
1630 --- DO 160 I=L,2
1631 --- IT1MIP=IT1M+1
1632 --- UFTUK(I)=(3.*(DIFF1(IP,IT1MIP,IR1)-DIFFTH(IP,IT1MIP,IR1))
1633 --- 1-(DIFFTH(IP,IT1MIP,IR1)-DIFFTH(IP,IT1MIP,IKKKR)))/(2.*DR)
1634 --- CODR(I)=(3.*(CO(IP,IT1MIP,IR1)-CO(IP,IT1MIP,IKKKR))-
1635 --- 1(CO(IP,IT1MIP,IR1)-CO(IP,IT1MIP,IKKKR)))/(2.*U)
1636 --- CH4UK(I)=(3.*(CH4(IP,IT1MIP,IR1)-CH4(IP,IT1MIP,IKKKR))-
1637 --- 1(CH4(IP,IT1MIP,IR1)-CH4(IP,IT1MIP,IKKKR)))/(2.*DR)
1638 --- 160 CONTINUE
1639 --- CALL FITH(IP,IT,IR,IT,IR,I1,I2,III,JJ,JJJ,TANFI,COIR,
1640 --- 1UFTDR,F1,F2,F3,VAA)
1641 --- RETURN
1642 --- END
1643 --- C
1644 --- SUBROUTINE FITH(IP,IT,TR,TT,PR,I1,IP,III,JJ,JJJ,TANFI,COIR,
1645 --- 1UFTDR,F1,F2,F3,VAA)
1646 --- COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,9),DIFFTH(72,37,9)
1647 --- 1/BLOCK6/TPD(72,37),TRDD(72,37)
1648 --- 2/BLOCK9/PPU,TTU,RNO,TADU,DP,DT,DM1,DM2,DM3,UTA,DAY
1649 --- REAL F1(2),F2(2),F3(2)
1650 --- REAL COITHE(3),TOPDIT(3),TRDIT(3),TRD(4),COIR(2),UFTDR(2),
1651 --- 1COIT(2),TPDIT(2),TRDIT(2),UFTDT(2),DIFFDT(3),B(2),R(2),CA(2),
1652 --- 2TANFI(2),X(2),Y(2),TSCC(2),TSDC1(2),TSDC2(2),TSDC3(2),TSDC(2),

```

```

1653 ---      3(TSDM(2),DIFTH(2),VA(2)
1654 ---      TRC(1)=TKOP0(I1,I1)-TOP0(I1,I1)
1655 ---      TRC(2)=TKOP0(IP,IT)-TOP0(IP,IT)
1656 ---      TRC(3)=TKOP0(IP,JJ)-TOP0(IP,JJ)
1657 ---      TRC(4)=TKOP0(I2,JJJ)-TOP0(I2,JJJ)
1658 ---      CD1T(1)=(C(IP,IT,IR)-C(I1,I1,IR))/DT
1659 ---      CD1THE(2)=(C(IP,JJ,IR)-C(IP,IT,IR))/DT
1660 ---      CD1THE(3)=(C(I2,JJJ,IR)-C(IP,JJ,IR))/DT
1661 ---      TOPD1T(1)=(TOP0(IP,IT)-TOP0(I1,I1))/DT
1662 ---      TOPD1T(2)=(TOP0(IP,JJ)-TOP0(IP,IT))/DT
1663 ---      TOPD1T(3)=(TOP0(I2,JJJ)-TOP0(IP,JJ))/DT
1664 ---      DO 10 I=1,3
1665 ---      10 TRD1T(I)=(TRC(I+1)-TRC(I))/DT
1666 ---      UIFTOT(1)=(DIFETH(IP,IT,IR)-DIFETH(I1,I1,IR))/DT
1667 ---      UIFTOT(2)=(DIFETH(IP,JJ,IR)-DIFETH(IP,IT,IR))/DT
1668 ---      UIFTOT(3)=(DIFETH(I2,JJJ,IR)-DIFETH(IP,JJ,IR))/DT
1669 ---      VAA=(V(IP,IT,IR)+V(IP,IT+1,IR))/2.
1670 ---      IF(IT,IR,1) GO TO 30
1671 ---      L=1
1672 ---      DO 10 I=L,2
1673 ---      10 L=2
1674 ---      F1(1)=F1(2)
1675 ---      F2(1)=F2(2)
1676 ---      F3(1)=F3(2)
1677 ---      40 CONTINUE
1678 ---      DO 20 I=L,2
1679 ---      11P=I+1
1680 ---      CD1T(I)=(CD1THE(11P)+CD1THE(1))/2.
1681 ---      TRD1T(I)=(TOPD1T(11P)+TOPD1T(I))/2.
1682 ---      TRD1T(I)=(TRC(11P)+TRC(I))/2.
1683 ---      20 DFTOT(I)=(UIFTOT(11P)+UIFTOT(I))/2.
1684 ---      11M=IT-1
1685 ---      DO 190 I=L,2
1686 ---      11MIP=I1M+I
1687 ---      B(I)=TRD1T(I)+RR*TRC(11P)
1688 ---      K(I)=TOP0(IP,IT1MIP)+RR*TRC(I+1)
1689 ---      DIFTH(I)=DIFETH(IP,11MIP,IR)
1690 ---      CA(I)=C(IP,11MIP,IR)
1691 ---      190 VA(I)=V(IP,11MIP,IR)
1692 ---      DO 200 I=L,2
1693 ---      X(I)=K(I)**2.
1694 ---      200 Y(I)=TRC(I+1)**2.
1695 ---      DO 210 I=L,2
1696 ---      11P=I+1
1697 ---      ISCC(I)=VA(I)/K(I)
1698 ---      ISDC1(I)=DIFTH(I)/(CA(I)*X(I))*(-CD1T(I)+B(I)*CD1P(I)/TRC(11P))
1699 ---      ISDC2(I)=(-DFTOT(I)+DFTOR(I)*B(I)/TRC(11P))/X(I)
1700 ---      ISDC3(I)=DIFTH(I)*TA*Y(I)/X(I)
1701 ---      F1(I)=TSCC(I)+TSDC1(I)+TSDC2(I)+TSDC3(I)
1702 ---      ISDD(I)=-DIFTH(I)/X(I)
1703 ---      F2(I)=TSDD(I)
1704 ---      ISDM(I)=2.*B(I)*DIFTH(I)/(TRC(I+1)*X(I))
1705 ---      210 F3(I)=ISDM(I)
1706 ---      RETURN
1707 ---      END
1708 --- C
1709 ---      SUBROUTINE CLMT(IP,IT,IR,DT,DR,DIA,F1,F2,F3,CODR,CH4DR,
1710 ---      1ACOL,FCOL,FCH4L,VAA)
1711 ---      COMMON /BLUCK8/CO(72,37,9),C(4(72,37,9)
1712 ---      REAL ACOL(2,2),FCOL(2),FCH4L(2),CODR(2),CH4DR(2)
1713 ---      1ACOL(2,2),ACOL2(2,2),P1(2,2),P2(2,2),P3(2,2),P5(2,2)
1714 ---      2A(2,2),B(2,2),C(2,2),F1(2),F2(2),F3(2)
1715 ---      IF(VAA,GE,0.) GO TO 10
1716 ---      PA=-1.
1717 ---      GO TO 20
1718 ---      10 PA=1.
1719 ---      20 CONTINUE
1720 ---      P1(1,1)=(1./3.-PA/4.)*DT
1721 ---      P1(1,2)=P1(1,1)-DT/6.
1722 ---      P1(2,1)=(1./6.+PA/4.)*DT
1723 ---      P1(2,2)=P1(2,1)+DT/6.
1724 ---      P2(1,1)=-(F1(2)+2.*F1(1))/6.+PA*(F1(2)+F1(1))/4.
1725 ---      P2(1,2)=-P2(1,1)
1726 ---      P2(2,1)=-(2.*F1(2)+F1(1))/6.-PA*(F1(2)+F1(1))/4.
1727 ---      P2(2,2)=-P2(2,1)
1728 ---      P3(1,1)=-F2(1)/DT
1729 ---      P3(1,2)=-P3(1,1)
1730 ---      P3(2,1)=F2(2)/DT
1731 ---      P3(2,2)=-P3(2,1)

```

```

1732 --- P5(1,1)=- (F3(2)+2.*F3(1))/6.+DA*(F3(2)+F3(1))/4.
1733 --- P5(1,2)=-P5(1,1)
1734 --- P5(2,1)=- (2.*F3(2)+F3(1))/6.-DA*(F3(2)+F3(1))/4.
1735 --- P5(2,2)=-P5(2,1)
1736 --- DO 50 I=1,2
1737 --- DO 50 J=1,2
1738 --- A(I,J)=P1(I,J)
1739 --- H(I,J)=P2(I,J)+F3(I,J)
1740 --- 50 C(I,J)=P5(I,J)
1741 --- DO 30 I=1,2
1742 --- DO 30 J=1,2
1743 --- ACOL(I,J)=A(I,J)+DTA*B(I,J)/2.
1744 --- ACOL1(I,J)=A(I,J)-DTA*B(I,J)/2.
1745 --- 30 ACOL2(I,J)=-DTA*C(I,J)
1746 --- DO 40 I=1,2
1747 --- FCOL(I)=0.
1748 --- FCH4L(I)=0.
1749 --- DO 40 J=1,2
1750 --- FCOL(I)=ACOL1(I,J)*C(I,IT,IT-1+J,IR)+ACOL2(I,J)*C(JR(J)+FCOL(I)
1751 --- FCH4L(I)=ACOL1(I,J)*CH4(IP,IT-1+J,IR)+ACOL2(I,J)*CH4(JR(J)
1752 --- 1+FCH4L(I)
1753 --- 40 CONTINUE
1754 --- RETURN
1755 --- END
1756 --- C
1757 --- SUBROUTINE CGMT(IP,IT,IR,ACOL,FCOL,FCH4L,ACOGA,ACOGB,ACOGC,
1758 --- 1FCOG,FCH4G,IIT,IITT,IITTT)
1759 --- COMMON /HLOCK8/C0(72,37,9),CH4(72,37,9)
1760 --- REAL ACOGA(IITTT),ACOGB(IITTT),ACOGC(IITTT),FCOG(IITTT),
1761 --- 1FCH4G(IITTT)
1762 --- 1,ACOL(2,2),FCOL(2),FCH4L(2)
1763 --- IF(IT.EQ.1) GO TO 10
1764 --- IF(IT.EQ.IITT) GO TO 20
1765 --- IITM=IT-1
1766 --- ACOGA(IITM)=ACOGA(IITM)+ACOL(1,1)
1767 --- ACOGA(IT)=ACOL(2,2)
1768 --- ACOGB(IT)=ACOL(2,1)
1769 --- ACOGC(IITM)=ACOL(1,2)
1770 --- FCOG(IITM)=FCOG(IITM)+FCOL(1)
1771 --- FCOG(IT)=FCOL(2)
1772 --- FCH4G(IITM)=FCH4G(IITM)+FCH4L(1)
1773 --- FCH4G(IT)=FCH4L(2)
1774 --- GO TO 30
1775 --- 10 CONTINUE
1776 --- ACOGA(1)=ACOL(2,2)
1777 --- FCOG(1)=FCOL(2)-ACOL(2,1)*C0(IP,1,IR)
1778 --- FCH4G(1)=FCH4L(2)-ACOL(2,1)*CH4(IP,1,IR)
1779 --- GO TO 30
1780 --- 20 CONTINUE
1781 --- ACOGA(IITTT)=ACOGA(IITTT)+ACOL(1,1)
1782 --- FCOG(IITTT)=FCOG(IITTT)-ACOL(1,2)*C0(IP,IIT,IR)+FCOL(1)
1783 --- FCH4G(IITTT)=FCH4G(IITTT)-ACOL(1,2)*CH4(IP,IIT,IR)+FCH4L(1)
1784 --- 30 CONTINUE
1785 --- RETURN
1786 --- END
1787 --- C
1788 --- SUBROUTINE SOLT,E(4,A,B,C,F,X,KS)
1789 --- REAL X(N),A(N),B(N),C(N),F(N)
1790 --- REAL A1(40),C1(40),Y(40)
1791 --- N1=N-1
1792 --- N2=N-2
1793 --- IF(KS.EQ.1) GO TO 10
1794 --- A1(1)=A(1)
1795 --- C1(1)=C(1)/A1(1)
1796 --- DO 20 I=1,N2
1797 --- 11P=I+1
1798 --- A1(11P)=A(11P)-B(11P)*C1(I)
1799 --- 20 C1(11P)=C(11P)/A1(11P)
1800 --- A1(N)=A(N)-B(N)*C1(N-1)
1801 --- 10 CONTINUE
1802 --- Y(1)=F(1)/A1(1)
1803 --- DO 30 I=1,N1
1804 --- 11P=I+1
1805 --- 30 Y(11P)=(F(11P)-B(11P)*Y(I))/A1(11P)
1806 --- X(N)=Y(N)
1807 --- DO 40 J=1,N1
1808 --- 40 X(N-J)=Y(N-J)-C1(N-J)*X(N+1-J)
1809 --- RETURN
1810 --- END

```

```

1811 --- CCL
1812 --- SUBROUTINE R=0(ITA,IIP,IIT,IIR,IITT,IIRR,IIRK,;)(RRR)
1813 --- COMMON /BLOCK7/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1814 --- 1/HLOCK8/CO(72,37,9),CH4(72,37,9)
1815 --- 2/BLOCK9/PPU,TTU,RRU,TAU,DP,DT,DK1,DK2,DK3,DIA,DAY
1816 --- 3/BLOCK6/TOP0(72,37),TROPO(72,37)/HLOCK10/TROPUP(72,37)
1817 --- REAL ACOL(4,4),FCOCHL(4),ACOGA(9,2,2),ACOGH(9,2,2),ACOGC(9,2,2)
1818 --- 1+FCOCHG(9,2),X(9,2)
1819 --- REAL B1SCO,R2SCO,B1TCO,B2TCO,B1TCH4,B2TCH4,B1SCH4,B2SCH4
1820 --- REAL F1(2),F2(2),F4(2),F5(2),F6(2)
1821 --- REAL WAA,TROPH(3),TROTH(3),TRODIP(2)
1822 --- 1,TRODIT(2),TOPDIP(2),TPODIT(2),RR,DR
1823 --- DO 10 IP=1,IIP
1824 --- PP=PP0+(IP-1)*OP
1825 --- IIT=IP-1
1826 --- IIP=IP+1
1827 --- IF(IP.EQ.1) GO TO 30
1828 --- IF(IP.EQ.IIP) GO TO 40
1829 --- GO TO 50
1830 --- 30 IIT=IIP
1831 --- GO TO 50
1832 --- 40 I=1
1833 --- 50 CONTINUE
1834 --- DO 10 IT=2,IITT
1835 --- ITIM=IT-1
1836 --- ITIP=IT+1
1837 --- IT=TI0+ITIM*DT
1838 --- TROPH(1)=TROPO(IIT,IT)-TROPO(IIT,IT)
1839 --- TROPH(2)=TROPO(IP,IT)-TROPO(IP,IT)
1840 --- TROPH(3)=TROPO(IIT,IT)-TROPO(IIT,IT)
1841 --- TROTH(1)=TROPO(IP,ITIM)-TROPO(IP,ITIM)
1842 --- TROTH(2)=TROPO(IP,IT)-TROPO(IP,IT)
1843 --- TROTH(3)=TROPO(IP,ITIP)-TROPO(IP,ITIP)
1844 --- DO 60 I=1,2
1845 --- TKODIP(I)=(TROPH(I+1)-TROPH(I))/OP
1846 --- 60 TKODIT(I)=(TROTH(I+1)-TROTH(I))/DT
1847 --- TOPDIP(1)=(TOP0(IP,IT)-TOP0(IIT,IT))/OP
1848 --- TOPDIP(2)=(TOP0(IIT,IT)-TOP0(IP,IT))/OP
1849 --- TPODIT(1)=(TOP0(IP,IT)-TOP0(IP,ITIM))/DT
1850 --- TPODIT(2)=(TOP0(IP,ITIP)-TOP0(IP,IT))/DT
1851 --- TKODIP=(TKODIP(1)+TKODIP(2))/2.
1852 --- TKODIT=(TKODIT(1)+TKODIT(2))/2.
1853 --- TPDIIP=(TOPDIP(1)+TOPDIP(2))/2.
1854 --- TPODI=(TPODIT(1)+TPODIT(2))/2.
1855 --- TKD2IP=(TKODIP(2)-TKODIP(1))/OP
1856 --- TKD2I=(TKODIT(2)-TKODIT(1))/DT
1857 --- TPD2IP=(TOPDIP(2)-TOPDIP(1))/OP
1858 --- TPO2I=(TPODIT(2)-TPODIT(1))/DT
1859 --- IKU=TKOPH(2)
1860 --- TROP=TROP0(IP,IT)-TROPO(IP,IT)
1861 --- TOP0G=TOP0(IP,IT)
1862 --- DO 80 I=1,2
1863 --- FCOCHG(1,I)=0.
1864 --- DO 80 J=1,2
1865 --- 80 ACOGA(1,I,J)=0.
1866 --- DO 20 IIR=1,IIRR
1867 --- CALL FIRHA (IP,IT,IR,ITA,TT,II,III,TRO,TRUP,TUPOG,TRDIP
1868 --- 1,TRDIT,TRD2P,TRD2T,TPDIP,TPDIT,TPD2P,TPD2T,F1,F2,F4,F5,F6
1869 --- 2,IIR,IIRK,IIRK,IIRK,RR,DR,WAA)
1870 --- IF(IR.NE.1.AND.IR.NE.IIRR) GO TO 70
1871 --- CALL BOUND(IP,IT,IR,TT,TR0,TOP0G,TPDIP,TRDIT,TPDIP,TPDIT
1872 --- 1,II,III,B1SCO,R2SCO,B1SCH4,B2SCH4,B1TCO,
1873 --- 2B2TCO,B1TCH4,B2TCH4,IIR,IIRR,IIRK,RR)
1874 --- 70 CONTINUE
1875 --- CALL CLMH(IP,IT,IR,F1,F2,F4,F5,F6,B1SCO,B2SCO,B1SCH4,B2SCH4,
1876 --- 2B1TCO,B2TCO,B1TCH4,B2TCH4,ACOL,FCOCHL,IIR,IIRK,DR,WAA)
1877 --- CALL CGMH(IP,IT,IR,ACOL,FCOCHL,ACOGA,ACOGH,ACOGC,FCOCHG,IIR,2)
1878 --- 20 CONTINUE
1879 --- CALL SOLRHU(IIR,2,ACOGA,ACOGH,ACOGC,FCOCHG,X)
1880 --- DO 90 I=1,IIR
1881 --- CO(IP,IT,I)=X(I,1)
1882 --- 90 CH4(IP,IT,I)=X(I,2)
1883 --- 10 CONTINUE
1884 --- DO 110 J=1,IIR
1885 --- COS=0.
1886 --- CH4S=0.
1887 --- COS=0.
1888 --- CH4N=0.

```

```

1889 ---      UO 100 I=1,IIP
1890 ---      COS=COS+CO(I,2,J)
1891 ---      CH4S=CH4S+CH4(I,2,J)
1892 ---      CON=CON+CO(I,IIT,J)
1893 ---      100 CH4N=CH4N+CH4(I,IIT,J)
1894 ---      COS=COS/IIP
1895 ---      CH4S=CH4S/IIP
1896 ---      CON=CON/IIP
1897 ---      CH4N=CH4N/IIP
1898 ---      DO 120 I=1,IIP
1899 ---      COP(I,1,J)=COS
1900 ---      CH4P(I,1,J)=CH4S
1901 ---      COP(I,IIT,J)=CON
1902 ---      120 CH4P(I,IIT,J)=CH4N
1903 ---      110 CONTINUE
1904 ---      UO 130 IP=1,IIP
1905 ---      UO 130 IT=2,IIT
1906 ---      UO 130 IR=1,IIR
1907 ---      COP(IP,IT,IR)=CO(IP,IT,IR)
1908 ---      130 CH4P(IP,IT,IR)=CH4(IP,IT,IR)
1909 ---      RETURN
1910 ---      END
1911 --- C
1912 ---      SUBROUTINE FIRM(IP,IT,IR,ITA,ITT,IJ,III,IRU,IRUP,TOPG,TOPD
1913 ---      1,TRCIT,TRC2P,TRC2T,TRDIP,TRDIT,TRD2P,TRD2T,F1,F2,F4,F5,F6,
1914 ---      2,IIR,IIRP,IIRPR,IRRR4,RR,OP,wAA)
1915 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)
1916 ---      1/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,9),
1917 ---      2/DIFFTH(72,37,9)/BLOCK5/W(72,37,9),DIFFH(72,37,9)
1918 ---      3/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)/BLOCK9/PHU,IT0,IR0,TA0,OP,DT
1919 ---      4,UR1,UR2,UR3,UTA,DAY
1920 ---      5/BLOCK14/ES(72,37),RATCO,RATCH4
1921 ---      REAL F1(2),F2(2),F4(2),F5(2),F6(2),CA(2),
1922 ---      1VNC(2),PRCC(2),TKCC(2),RSCC(2),PRDC1(2),REAC1(2),PEAC2(2),
1923 ---      2KEAC3(2),PRDC2(2),PRDC3(2),TPDC(2),TRDC2(2),TRDC3(2),RSDC1(2)
1924 ---      3,RSDC2(2),RSDC3(2),RSDC(2),TDC(2),RSDC(2)
1925 ---      REAL CU1P(2),CU2P(2),CU1T(2),CU2T(2),CL1(2),JFDP(2),
1926 ---      1UFDOR(2),UFDOT(2),UFTOP(2),UFDOR(2),P(2),RA(2),X(2),UA(2),VA(2),
1927 ---      2WA(2),DIFFTH(2),DIFFPH(2),DIFFH(2),A(2),AD(2),R(2),BU(2)
1928 ---      IT1=IT+1
1929 ---      IT1=IT-1
1930 ---      IR1=IR-1
1931 ---      IR2=IR-2
1932 ---      IR1P=IR+1
1933 ---      IR2P=IR+2
1934 ---      UO 10 I=1,2
1935 ---      IR1MIP=IR1M+I
1936 ---      CU1T(I)=(C(IP,IT1P,IR1MIP)-C(IP,ITT,IR1MIP))/(2.*DT)
1937 ---      UFTOT(I)=(DIFFTH(IP,IT1P,IR1MIP)-DIFFTH(IP,ITT,IR1MIP))/(2.*DT)
1938 ---      CU2T(I)=(C(IP,IT1P,IR1MIP)-2.*C(IP,ITT,IR1MIP)+
1939 ---      1C(IP,ITT,IR1MIP))/(DT**2.)
1940 ---      CU1P(I)=(C(IP,IT,IR1MIP)-C(III,IT,I(1MIP)))/(2.*DP)
1941 ---      UFDOP(I)=(DIFFPH(II,IT,IR1MIP)-DIFFPH(III,IT,IR1MIP))/(2.*DP)
1942 ---      CU2P(I)=(C(II,IT,IR1MIP)-2.*C(IP,IT,IR1MIP)+C(III,IT,IR1MIP))/
1943 ---      1(DP**2.)
1944 ---      10 CONTINUE
1945 ---      IF(IR.EQ.1) GO TO 20
1946 ---      IF(IR.EQ.2) GO TO 110
1947 ---      IF(IR.EQ.3) GO TO 120
1948 ---      IF(IR.EQ.4) GO TO 130
1949 ---      IF(IR.EQ.5) GO TO 140
1950 ---      IF(IR.EQ.IIR) GO TO 30
1951 ---      UR=UR3
1952 ---      KR=KR+DK3
1953 ---      GO TO 150
1954 ---      110 UR=UR1
1955 ---      KR=KR+DR1
1956 ---      GO TO 150
1957 ---      140 UR=UR3
1958 ---      KR=KR+DR2
1959 ---      150 L=2
1960 ---      UR2(U=2,*)OP
1961 ---      UO 40 I=L,2
1962 ---      IRIP=IR+I
1963 ---      IR2MIP=IR2M+I
1964 ---      CU1R(I)=(C(IP,IT,IRIP)-C(IP,IT,IR2MIP))/DR2MU
1965 ---      UFDOR(I)=(DIFFPH(IP,IT,IRIP)-DIFFPH(IP,IT,IR2MIP))/DR2MU
1966 ---      UFTOR(I)=(DIFFTH(IP,IT,IRIP)-DIFFTH(IP,IT,IR2MIP))/DR2MU
1967 ---      40 UFDOR(I)=(DIFFPH(IP,IT,IRIP)-DIFFPH(IP,IT,IR2MIP))/DR2MU

```

```

1968 ---      GO TO 50
1969 ---    20 UR=UR1
1970 ---      KK=KKC
1971 ---      L=1
1972 ---      UR2=U=2.*DK
1973 ---      CD1R(1)=(3.*(C(IP,IT,2)-C(IP,IT,1))-(C(IP,IT,3)-C(IP,IT,2)))/
1974 ---      1UR2MU
1975 ---      CD1R(2)=(C(IP,IT,3)-C(IP,IT,1))/UR2MU
1976 ---      UFPDR(1)=(3.*(D1FFPH(IP,IT,2)-D1FFPH(IP,IT,1))-
1977 ---      1(D1FFPH(IP,IT,3)-D1FFPH(IP,IT,2)))/UR2MU
1978 ---      UFPDR(2)=(D1FFPH(IP,IT,3)-D1FFPH(IP,IT,1))/UR2MU
1979 ---      UFTDR(1)=(3.*(D1FFTH(IP,IT,2)-D1FFTH(IP,IT,1))-
1980 ---      1(D1FFTH(IP,IT,3)-D1FFTH(IP,IT,2)))/UR2MU
1981 ---      UFTDR(2)=(D1FFTH(IP,IT,3)-D1FFTH(IP,IT,1))/UR2MU
1982 ---      IF(ES(IP,IT).EQ.1.) GO TO 90
1983 ---      UF=U(IP,IT,1)*2.955735F-5
1984 ---      VF=V(IP,IT,1)*2.955735F-5
1985 ---      UFR1=SQRT(UF*UF+VF*VF)
1986 ---      GO TO 100
1987 ---    90 CONTINUE
1988 ---      UF=U(IP,IT,1)*0.0755
1989 ---      VF=V(IP,IT,1)*0.0755
1990 ---      UFR1=SQRT(UF*UF+VF*VF)
1991 ---    100 CONTINUE
1992 ---      UFRDR(1)=4.*UFR1
1993 ---      UFRDR(2)=(D1FFPH(IP,IT,3)-D1FFPH(IP,IT,1))/UR2MU
1994 ---      CD1RHQ=CD1R(1)
1995 ---      CD1PHQ=CD1P(1)
1996 ---      CD1THQ=CD1T(1)
1997 ---      GO TO 51
1998 ---    120 UR=UR1
1999 ---      KK=KK+DK
2000 ---      L=2
2001 ---      URRA02=UR/(UR2*(DK+L/2))
2002 ---      URRA20=DK2/(DK*(DK+UR2))
2003 ---      CD1R(2)=URRA02*(C(IP,IT,1R2P)-C(IP,IT,1R1P))+URRA20*(C(IP,IT,
2004 ---      1R1P)-C(IP,IT,1R))
2005 ---      UFPDR(2)=URRA02*(D1FFPH(IP,IT,1R2P)-D1FFPH(IP,IT,1R1P))+URRA20*
2006 ---      1(D1FFPH(IP,IT,1R1P)-D1FFPH(IP,IT,1R))
2007 ---      UFTDR(2)=URRA02*(D1FFTH(IP,IT,1R2P)-D1FFTH(IP,IT,1R1P))+URRA20*
2008 ---      1(D1FFTH(IP,IT,1R1P)-D1FFTH(IP,IT,1R))
2009 ---      UFRDR(2)=URRA02*(D1FFR(IP,IT,1R2P)-D1FFR(IP,IT,1R1P))+URRA20*
2010 ---      1(D1FFRH(IP,IT,1R1P)-D1FFRH(IP,IT,1R))
2011 ---      GO TO 50
2012 ---    130 UR=UR2
2013 ---      KK=KK+.41
2014 ---      L=2
2015 ---      URRA03=UR/(UR3*(DK+L/3))
2016 ---      URRA30=DK3/(DK*(DK+UR3))
2017 ---      CD1R(2)=URRA03*(C(IP,IT,1R2P)-C(IP,IT,1R1P))+URRA30*(C(IP,IT,
2018 ---      1R1P)-C(IP,IT,1R))
2019 ---      UFPDR(2)=URRA03*(D1FFPH(IP,IT,1R2P)-D1FFPH(IP,IT,1R1P))+URRA30*
2020 ---      1(D1FFPH(IP,IT,1R1P)-D1FFPH(IP,IT,1R))
2021 ---      UFTDR(2)=URRA03*(D1FFTH(IP,IT,1R2P)-D1FFTH(IP,IT,1R1P))+URRA30*
2022 ---      1(D1FFTH(IP,IT,1R1P)-D1FFTH(IP,IT,1R))
2023 ---      UFRDR(2)=URRA03*(D1FFR(IP,IT,1R2P)-D1FFR(IP,IT,1R1P))+URRA30*
2024 ---      1(D1FFRH(IP,IT,1R1P)-D1FFRH(IP,IT,1R))
2025 ---      GO TO 50
2026 ---    50 UR=UR3
2027 ---      KK=KK+UR3
2028 ---      L=2
2029 ---      UR2MU=2.*DK
2030 ---      CD1R(2)=(3.*(C(IP,IT,1R2P)-C(IP,IT,1RRR))-(C(IP,IT,1RRR)-
2031 ---      1C(IP,IT,1RRR)))/UR2MU
2032 ---      UFPDR(2)=(3.*(D1FFPH(IP,IT,1R2P)-D1FFPH(IP,IT,1RRR))-
2033 ---      1(D1FFPH(IP,IT,1RRR)-D1FFPH(IP,IT,1RRR)))/UR2MU
2034 ---      UFTDR(2)=(3.*(D1FFTH(IP,IT,1R2P)-D1FFTH(IP,IT,1RRR))-
2035 ---      1(D1FFTH(IP,IT,1RRR)-D1FFTH(IP,IT,1RRR)))/UR2MU
2036 ---      UFRDR(2)=(3.*(D1FFR(IP,IT,1R2P)-D1FFR(IP,IT,1RRR))-
2037 ---      1(D1FFRH(IP,IT,1RRR)-D1FFRH(IP,IT,1RRR)))/UR2MU
2038 ---    50 CONTINUE
2039 ---      F1(1)=F1(2)
2040 ---      F2(1)=F2(2)
2041 ---      F4(1)=F4(2)
2042 ---      F5(1)=F5(2)
2043 ---      F6(1)=F6(2)
2044 ---    51 CONTINUE
2045 ---      Y=TKO**2.
2046 ---      WAA=(W(IP,IT,IP)+4*(IP,IT,IP+1))/2.

```

```

2047 ---      COST=COS(ITT)
2048 ---      IAT=ITA+(ITT)
2049 ---      Z=COST*CONST
2050 ---      DO 60 I=L,2
2051 ---      IR1MIP=IR1M+I
2052 ---      IM=I-1
2053 ---      R(I)=T*POF+TRD*(NP+11)*R)
2054 ---      RA(I)=R(I)-6.371E6
2055 ---      X(I)=R(I)**2.
2056 ---      CA(I)=C(IP,IT,IR1MIP)
2057 ---      UA(I)=U(IP,IT,IR1MIP)
2058 ---      VA(I)=V(IP,IT,IR1MIP)
2059 ---      WA(I)=W(IP,IT,IR1MIP)
2060 ---      DIFPH(I)=DIFFPH(IP,IT,IR1MIP)
2061 ---      DIFTH(I)=DIFTH(IP,IT,IR1MIP)
2062 ---      DIFRH(I)=DIFRH(IP,IT,IR1MIP)
2063 ---      A(I)=TP1P+TRD1P*(PK+11)*R)
2064 ---      AU(I)=TPD2P+TRD2P*(NP+11)*OR)
2065 ---      B(I)=TPD1I+TRD1I*(NP+11)*OR)
2066 ---      BD(I)=TPD2I+TRD2I*(NP+11)*OR)
2067 --- 60 CONTINUE
2068 ---      DO 70 I=L,2
2069 ---      TVRC(I)=-R+((-1)*R)*((TRD-TRD1)/(ITA*TRD))
2070 ---      PRCC(I)=-UA(I)*A(I)/(TRD*(I)*COST)
2071 ---      TRCC(I)=-VA(I)*R(I)/(TRD*P(I))
2072 ---      RSOC(I)=WA(I)/TPD
2073 ---      PRDC1(I)=A(I)*DIFPH(I)*(CDIP(I)-A(I)*CDIR(I)/
2074 ---      TRD)/(CA(I)*TRD*X(I)*Z)
2075 ---      PRDC2(I)=-DIFP(I)*(2.*A(I)*TRD/TPD-A(I))/
2076 ---      1*(TRD*X(I)*Z)
2077 ---      PRDC3(I)=A(I)*(DIFPH(I)-DIFRH(I)*A(I)/TRD)/(TRD*X(I)*Z)
2078 ---      TRDC1(I)=-R(I)*DIFTH(I)*(S(I)*CDIR(I)/TRD-
2079 ---      1*CDIT(I))/(CA(I)*TRD*X(I))
2080 ---      TRDC2(I)=-DIFTH(I)*(2.*A(I)*TRD/TPD+R(I)*TANT1-
2081 ---      1*H(I))/(TRD*X(I))
2082 ---      TRDC3(I)=P(I)*(DETDT(I)-DETDR(I)*R(I)/TPD)/(TRD*X(I))
2083 ---      RSOC1(I)=-DIFRH(I)*CDIP(I)/(CA(I)*Y)
2084 ---      RSOC2(I)=-DIFRH(I)/Y
2085 ---      RSOC3(I)=-2.*DIFRH(I)/(TRD*R(I))
2086 ---      PRDD(I)=-DIFPH(I)*A(I)*A(I)/(Y*X(I)*Z)
2087 ---      TRDD(I)=-DIFTH(I)*B(I)*A(I)/(Y*X(I))
2088 --- 70 RSDD(I)=-DIFRH(I)/Y
2089 ---      CALL REACT1(REAC1,REAC2,REAC3,CA,TRD,IP,IT,IR,ITA,I,RA)
2090 ---      DO 80 I=L,2
2091 ---      F1(I)=TVRC(I)+PRCC(I)+TRCC(I)+RSOC1(I)+PRDC1(I)+PRDC2(I)
2092 ---      1+TRDC1(I)+TRDC2(I)+TRDC3(I)+RSOC1(I)+RSOC2(I)+RSOC3(I)
2093 ---      F2(I)=PRDD(I)+TRDD(I)+RSDD(I)
2094 ---      F4(I)=REAC1(I)
2095 ---      F5(I)=REAC2(I)
2096 --- 80 F6(I)=REAC3(I)
2097 ---      RETURN
2098 ---      END
2099 ---
2100 ---      SUBROUTINE REACT1(REAC1,REAC2,REAC3,CA,TRD,IP,IT,IR,ITA,I,RA)
2101 ---      COMMON /BLOCK2/TEMP(72,37,9),H2O(72,37,9)
2102 ---      1/BLCK7/COPI(72,37,9),CH4P(72,37,9)
2103 ---      2/BLCK11/H(22,2),A(13,2),B(11,2)/BLCK41/C(72,37,9)
2104 ---      3/BLCK9/PPU,TTU,RRU,TAU,OP,OT,OM1,OM2,OM3,OTA,OAY
2105 ---      4/BLCK15/OHX(72,37,9),HDX(72,37,9)
2106 ---      5/BLCK16/REACC(72,37,9),REACCH(72,37,9)
2107 ---      6/BLCK17/NOX(72,37,9),OXS(37,9)
2108 ---      7/BLCK19/R130(2),R131(2)/BLCK20/THD,AVER
2109 ---      REAL H2OA(2),O2(2),NOA(2),H2PA(2),TEHPA(2),CO2PA(2),CH4PA(2),
2110 ---      1O3(2),O(2),FF(2),RA(2),I101(2),I120(2),I142(2),I143(2),I144(2),
2111 ---      2K145(2),R147(2),NOX,NOXA(2)
2112 ---      REAL CA(2),X(2),Y(2),CJ,REAC1(2),REAC2(2),REAC3(2),OH(2)
2113 ---      IT=ITD+(IT-1)*IT
2114 ---      PP=PPD+(IT-1)*PP
2115 ---      TAU=TAUD+IIA*OTA
2116 ---      THH=PP+TAU*AVER
2117 ---      THL=IT
2118 ---      COSTH=SIN(THD)*SIN(THL)*COS(THD)*COS(THL)*COS(THH)
2119 ---      IF(COSTH.LE.3.5E-2) GO TO 10
2120 ---      IR1M=IR-1
2121 ---      DO 30 I=L,2
2122 ---      IR1MIP=IR1M+I
2123 ---      H2OA(I)=H2O(IP,IT,IR1MIP)*CA(I)
2124 ---      O2(I)=CA(I)*0.2
2125 ---      O3(I)=O3S(IT,IR1MIP)*CA(I)

```

```

2126 --- NOXA(I)=NOX(IP,IT,IR14T)*CA(I)
2127 --- TEMP(A(I)=TEMP(IP,IT,IR14T)
2128 --- COP(A(I)=COP(IP,IT,IR14T)
2129 --- 30 CH4PA(I)=CH4P(IP,IT,IR14T)
2130 --- DO 40 I=L+2
2131 --- K(2,I)=1.4011
2132 --- K(3,I)=1.2010*EXP(107./TEMP(A(I))
2133 --- K(4,I)=2.407*EXP(510./TEMP(A(I))
2134 --- K(5,I)=1.409 *EXP(-171./TEMP(A(I))
2135 --- K(12,I)=1.810*EXP(-250./TEMP(A(I))
2136 --- K(14,I)=1.2608*EXP(-11./TEMP(A(I))+2.63E9*CA(I)
2137 --- K(16,I)=4.8010
2138 --- K(17,I)=1.509
2139 --- K(19,I)=4.909
2140 --- K(21,I)=5.408*EXP(-1200./TEMP(A(I))
2141 --- K(22,I)=4.519*EXP(-300./TEMP(A(I))
2142 --- K101(I)=2.1614
2143 --- K120(I)=8.4E6*EXP(-560./TEMP(A(I))
2144 --- K141(I)=6.19*EXP(-750./TEMP(A(I))
2145 --- K142(I)=7.2E7*EXP(-245./TEMP(A(I))
2146 --- K143(I)=8.88E7*EXP(-61./TEMP(A(I))
2147 --- K144(I)=1.24E14*EXP(-15517./TEMP(A(I))
2148 --- K145(I)=6.
2149 --- K147(I)=1.14E10
2150 --- 40 CONTINUE
2151 --- CQ=0.01
2152 --- I=2
2153 --- DO 50 II=L+2
2154 --- AA1=4.175-0.64*(ABS(PA(II)/10000.-2.))**2.
2155 --- A1=3.2-SQRT(AA1)
2156 --- HB1=2.69424E-7-4.E-8*(ABS(PA(II)/10000.-0.375))**2.
2157 --- H1=3.25E-4+SQRT(HB1)
2158 --- AA10=0.780625-0.16*(ABS(PA(II)/10000.-2.))**2.
2159 --- A10=1.2-SQRT(AA10)
2160 --- HB10=7.1747E-9-.6E-5*(ABS(PA(II)/10000.-0.75))**2.
2161 --- H10=4.E-5+SQRT(HB10)
2162 --- AA11=0.7631144-0.16*(ABS(PA(II)/10000.-1.875))**2.
2163 --- A11=1.1-SQRT(AA11)
2164 --- HB11=1.693813E-7-4.E-8*(ABS(PA(II)/10000.-0.875))**2.
2165 --- H11=2.5E-4+SQRT(HB11)
2166 --- AA18=1.258-0.16*(ABS(PA(II)/10000.-2.15))**2.
2167 --- A18=1.2-SQRT(AA18)
2168 --- HB18=0.0210223-1.6E-3*(ABS(PA(II)/10000.-1.15))**2.
2169 --- H18=12.2E-2+SQRT(HB18)
2170 --- AA130=0.539284-0.16*(ABS(PA(II)/10000.-1.75))**2.
2171 --- A130=1.-SQRT(AA130)
2172 --- HB130=2.5405344E-9-4.E-10*(ABS(PA(II)/10000.-0.75))**2.
2173 --- H130=-3.E-5+SQRT(HB130)
2174 --- K(1,II)=B1*EXP(-A1/COSTH)
2175 --- K(10,II)=B10*EXP(-A10/COSTH)
2176 --- K(11,II)=B11*EXP(-A11/COSTH)
2177 --- K(18,II)=B18*EXP(-A18/COSTH)
2178 --- K130(II)=B130*EXP(-A130/COSTH)
2179 --- IMIPI=IM+II-1
2180 --- NOA(II)=NOXA(II)/(1.+R(21,II)*C3(II)/R(18,II))
2181 --- NO2A(II)=NOXA(II)-NOA(II)
2182 --- U(II)=(R(1,II)*3(II)+3(II)*CA(II))/(R(2,II)*H20A(II)+R(3,II)*
2183 --- 1CA(II)+R(16,II)*NO2A(II))/(P(4,II)*O2(II)*CA(II))
2184 --- FF(II)=2.*P(1,II)*3(II)*H20A(II)/(R(2,II)*H20A(II)+
2185 --- 1K(3,II)*CA(II))
2186 --- A(1,II)=FF(II)*(R(10,II)+R(11,II))
2187 --- 1+R101(II)*NOA(II)*NO2A(II)*H20A(II)*(R(10,II)+R(11,II))
2188 --- 2+2.*R142(II)*NO2A(II)*O3(II)*(R(10,II)+R(11,II))/(1.+R147(II)*
2189 --- 540A(II)/(R143(II)*NO2A(II)+P144(II)*R147(II)*NOA(II)/(R143(II)*
2190 --- 4K145(II)*NO2A(II)*H20A(II)))
2191 --- A(2,II)=(2.*K(5,II)*P(12,II)*CH4PA(II)+R(12,II)*R(14,II)*
2192 --- 1COPA(II))*CA(II)+R(22,II)*CA(II)*(R(10,II)+R(11,II))
2193 --- A(3,II)=FF(II)*R(12,II)+R(5,II)*(R(10,II)+R(11,II))*CH4PA(II)*
2194 --- 1CA(II)+P(14,II)*(R(10,II)+R(11,II))*COPA(II)*CA(II)
2195 --- 2+R101(II)*NOA(II)*NO2A(II)*H20A(II)*R(12,II)
2196 --- 3+2.*R142(II)*NO2A(II)*O3(II)*R(12,II)/(1.+R147(II)*NOA(II)/
2197 --- 4(R143(II)*NO2A(II)+P144(II)*R147(II)*NOA(II)/(R143(II)*R145(II)*
2198 --- 5NO2A(II)*H20A(II)))
2199 --- A(4,II)=K(19,II)*(K(10,II)+R(11,II))*NOA(II)
2200 --- 1+K120(II)*O3(II)*(K(10,II)+R(11,II))
2201 --- A(5,II)=K(12,II)*R(19,II)*NOA(II)-R(16,II)*(K(10,II)+R(11,II))
2202 --- 1+K120(II)*R(12,II)*U3(II)
2203 --- A(6,II)=K(17,II)*R(16,II)
2204 --- A(8,II)= -K(17,II)*(R(10,II)+R(11,II))

```



```

2205 --- A(9,II)= -R(17,II)*R(12,II)
2206 --- A(10,II)=3.*R130(II)*R(17,II)*(R(10,II)+R(11,II))
2207 --- A(11,II)=3.*R130(II)*R(22,II)*CA(II)*(R(10,II)+R(11,II))
2208 --- A(12,II)=3.*R130(II)*R(12,II)*R(17,II)
2209 --- A(13,II)=3.*R130(II)*P(12,II)*R(22,II)*CA(II)
2210 --- H(1,II)=2.*R(5,II)*R(12,II)*CH4PA(II)*CA(II)+R(12,II)*R(14,II)
2211 --- 1*COPIA(II)*CA(II)
2212 --- R(2,II)=(R(5,II)*(3.*R(10,II)+R(11,II))*CH4PA(II)+R(14,II)*
2213 --- 1*(R(10,II)+R(11,II))*COPIA(II))*CA(II)
2214 --- H(3,II)=R(19,II)*(R(10,II)+R(11,II))*COPIA(II)
2215 --- 1+R120(II)*O3(II)*(R(10,II)+R(11,II))
2216 --- H(4,II)=R(16,II)*(R(10,II)+R(11,II))+R(12,II)*R(19,II)*NOA(II)
2217 --- 1+R120(II)*O3(II)*R(12,II)
2218 --- H(5,II)=R(12,II)*R(16,II)
2219 --- H(6,II)=2.*R(17,II)*(R(10,II)+R(11,II))
2220 --- H(7,II)=2.*R(12,II)*R(17,II)
2221 --- B(8,II)=R131(II)*R(17,II)*(R(10,II)+R(11,II))
2222 --- H(9,II)=R131(II)*R(22,II)*(R(10,II)+R(11,II))*CA(II)
2223 --- H(10,II)=R131(II)*R(17,II)*R(12,II)
2224 --- H(11,II)=R131(II)*R(22,II)*R(12,II)*CA(II)
2225 --- X0(1)=OHX(IP,II,IR+II-1)
2226 --- X0(2)=H02X(IP,II,IR+II-1)
2227 --- CALL NEWTON(X0,X,CJ,M,CA,II,IP,II,IR)
2228 --- UH(II)=X(1)*CA(II)
2229 --- REAC1(II)=R(14,II)*O(II)
2230 --- REAC2(II)=-(R(10,II)+R(12,II))*OH(II)/(R(10,II)+R(11,II)+R(12,II))
2231 --- 1*OH(II)*R(5,II)*O(II)
2232 --- REAC3(II)=R(5,II)*O(II)
2233 --- REACCO(IP,II,IR,IP1) =-(REAC1(II)*COPIA(II)+REAC2(II)*CH4PA(II))*
2234 --- 1*CA(II)
2235 --- REACCH(IP,II,IR,IP1) =-REAC1(II)*CH4PA(II)*CA(II)
2236 --- OHX(IP,II,IR,IP1)=X(1)
2237 --- H02X(IP,II,IR,IP1)=X(2)
2238 --- 50 CONTINUE
2239 --- GO TO 60
2240 --- 10 CONTINUE
2241 --- DO 20 I=L,2
2242 --- OHX(IP,II,IR-1+I)=0.
2243 --- H02X(IP,II,IR-1+I)=0.
2244 --- REAC1(I)=0.
2245 --- REAC2(I)=0.
2246 --- 20 REAC3(I)=0.
2247 --- 60 CONTINUE
2248 --- RETURN
2249 --- END
2250 --- C
2251 --- SUBROUTINE NEWTON(X0,X,CJ,M,CA,II,IP,II,IR)
2252 --- REAL X0(M),X(M),F(2),FD(2,2),FX(2),XX(2),A(2,5),CC,CJ,CA(2)
2253 --- LEMERG=1
2254 --- GO TO 10
2255 --- 11 CONTINUE
2256 --- IF (LEMERG.GT.15) GO TO 2000
2257 --- GO TO 2100
2258 --- 2000 PRINT 2200,IP,II,IR
2259 --- 2200 FORMAT(1X,10X,3I4)
2260 --- STOP
2261 --- 2100 CONTINUE
2262 --- DO 26 I=1,M
2263 --- 26 X0(I)=X(I)
2264 --- LEMERG=LEMERG+1
2265 --- 10 CONTINUE
2266 --- CALL FUM(F,X0,CA,II)
2267 --- CALL FUND(FD,X0,CA,II)
2268 --- DO 20 I=1,M
2269 --- FX(I)=0.
2270 --- DO 20 J=1,M
2271 --- 20 FX(I)=FX(I)+FD(I,J)*X0(J)
2272 --- N=M+1
2273 --- DO 27 I=1,M
2274 --- DO 27 J=1,N
2275 --- 27 A(I,J)=0.
2276 --- DO 21 I=1,M
2277 --- 21 A(I,N)=FX(I)-F(I)
2278 --- DO 22 I=1,M
2279 --- DO 22 J=1,M
2280 --- 22 A(I,J)=FD(I,J)
2281 --- CALL GAUDEL(A,M,N)
2282 --- DO 23 I=1,M
2283 --- 23 X(I)=A(I,N)
2284 --- DO 24 I=1,M

```

```

2285 --- IF(X0(I).EQ.0.) GO TO 27
2286 --- AX(I)=ABS((X(I)-X0(I))/X0(I))
2287 --- GO TO 24
2288 --- 29 AX(I)=ABS(X(I))
2289 --- 24 CONTINUE
2290 --- IF(X(1).LT.0..OR.X(2).LT.0.) GO TO 30
2291 --- CC=MAX1(XX(1),XX(2))
2292 --- IF(CC.GT.CJ) GO TO 11
2293 --- GO TO 31
2294 --- 30 CONTINUE
2295 --- IF(LEMER6.EQ.2) GO TO 32
2296 --- X(1)=0.9E-13
2297 --- X(2)=0.12E-10
2298 --- GO TO 11
2299 --- 32 X(1)=1.E-12
2300 --- X(2)=0.5E-10
2301 --- GO TO 11
2302 --- 31 CONTINUE
2303 --- RETURN
2304 --- END
2305 --- C
2306 --- SUBROUTINE FUN(F,X,CA,II)
2307 --- COMMON /BLCK11/R(22,2),A(13,2),B(11,2)
2308 --- 1/BLCK18/R130(2),R131(2)/BLCK19/CA2,CA3,X12,X13,X22,AA2,AA3,AA4,
2309 --- 2AA5,AA6,AA7,AA8,AA9,AA10,AA11,RR1,RR2,RR3,RR4,RR5,RR6,RR7,RR8
2310 --- REAL CA(2),F(2),X(2)
2311 --- REAL CA2,CA3,CA4,X12,X13,X22,AA2,AA3,AA4,AA5,AA6,AA7,AA8,
2312 --- 1AA9,AA10,AA11,RR1,RR2,RR3,RR4,RR5,RR6,RR7,RR8
2313 --- CA2=CA(1)**2.
2314 --- CA3=CA2*CA(1)
2315 --- CA4=CA3*CA(1)
2316 --- X12=X(1)*X(1)
2317 --- X13=X12*X(1)
2318 --- X22=X(2)*X(2)
2319 --- AA7=-3.*X(12+11)*R(22,11)*CA4
2320 --- AA2=-(A(2,11)+2.*R(22,11)*CA(11)*(P(10,11)+R(11,11)))*CA2
2321 --- AA3=A(3,11)*CA(11)
2322 --- AA4=A(4,11)*CA(11)
2323 --- AA5=A(5,11)*CA2
2324 --- AA6=-A(6,11)*CA3
2325 --- AA8=A(8,11)*CA2
2326 --- AA9=A(9,11)*CA3
2327 --- AA10=(A(10,11)*X22+A(11,11)*Y12+A(12,11)*X(1)*X22*CA(11)+
2328 --- 1A(13,11)*X13*CA(11))*CA2
2329 --- AA11=R130(11)+P131(11)*Y(1)*CA(11)
2330 --- RR1=R(1,11)*CA2
2331 --- RR2=R(2,11)*CA(11)
2332 --- RR3=-R(3,11)*CA(11)
2333 --- RR4=-R(4,11)*CA2
2334 --- RR5=-R(5,11)*CA3
2335 --- RR6=-R(6,11)*CA2
2336 --- RR7=-R(7,11)*CA3
2337 --- RR8=(R(8,11)*X(1)*X22+R(9,11)*Y13+R(10,11)*X12*X22*CA(11)+R(11,11)
2338 --- 1*X13*X(1)*CA(11))*CA3
2339 --- F(1)=(A(1,11)+AA7*X13+AA2*X12+AA3*Y(1)+AA4*X(2)+AA5*Y(1)*X(2)+
2340 --- 1AA6*X12*X(2)+AA8*X22+AA9*X22*X(1)+AA10/AA11
2341 --- F(2)=RR1*X12+RR2*X(1)+RR3*Y(2)+RR4*Y(1)*X(2)+RR5*X12*X(2)+
2342 --- 1RR6*X22+RR7*X(1)*X22+RR8/AA11
2343 --- RETURN
2344 --- END
2345 --- C
2346 --- SUBROUTINE FUN0(FD,X,CA,II)
2347 --- REAL FD(2,2),X(2),CA(2)
2348 --- COMMON /BLCK11/F(22,2),A(13,2),B(11,2)
2349 --- 1/BLCK13/R130(2),R131(2)/BLCK19/CA2,CA3,X12,X13,X22,AA2,AA3,AA4,
2350 --- 2AA5,AA6,AA7,AA8,AA9,AA10,AA11,RR1,RR2,RR3,RR4,RR5,RR6,RR7,RR8
2351 --- REAL CA2,CA3,X12,X13,X22,AA2,AA3,AA4,AA5,AA6,AA7,AA8,
2352 --- 1AA9,AA10,AA11,RR1,RR2,RR3,RR4,RR5,RR6,RR7,RR8
2353 --- FD(1,1)=3.*AA7*Y12+2.*AA2*X(1)+AA3+AA5*Y(2)+2.*AA6*Y(1)*Y(2)+
2354 --- 1AA9*X22+(2.*A(11,11)*Y(1)+A(12,11)*CA(11)*Y22+A(A(13,11)*12*
2355 --- 2CA(11))*CA2*AA11-R131(11)*CA(11)*AA10)/AA11**2.
2356 --- FD(1,2)=AA4+AA5*X(1)+AA6*X12+2.*AA8*X(2)+2.*AA9*Y(2)*X(1)+
2357 --- 12.*X(2)*CA2*(A(10,11)+A(12,11)*CA(11)*X(1))/AA11
2358 --- FD(2,1)=2.*RR1*X(1)+RR2+RR4*Y(2)+2.*RR5*X(1)*X(2)+RR7*X22+
2359 --- 11*(R(8,11)*X22+3.*R(9,11)*Y12+2.*R(10,11)*X(1)*X22*CA(11)+4.*
2360 --- 2R(11,11)*X13*CA(11))*CA3*AA11-R131(11)*CA(11)*RR8)/AA11**2.
2361 --- FD(2,2)=RR3+RR4*Y(1)+RR5*Y12+2.*RR6*Y(2)+2.*RR7*Y(1)*Y(2)+
2362 --- 12.*X(2)*CA3*(R(8,11)*X(1)+R(10,11)*X12*CA(11))/AA11
2363 --- RETURN

```

```

2364 ---      END)
2365 --- C
2366 ---      SUBROUTINE (AHEI(A,M,N)
2367 ---      REAL A(2,3),B(2),C(2)
2368 ---      INTEGER I(2)
2369 ---      REAL AA1,AA2,AA,AAA,AAAA
2370 ---      DO 120 I12=1,M
2371 ---      120 I(I12)=I12
2372 ---      DO 10 I1=1,M
2373 ---      AA=A(I1,I1)
2374 ---      AA1=ABS(AA)
2375 ---      IF(AA1.GT.0.) GO TO 100
2376 ---      IF(I1.EQ.M) GO TO 270
2377 ---      I100=I1+1
2378 ---      DO 200 I10=I100,M
2379 ---      AA2=ABS(A(I1,I10))
2380 ---      IF(AA2.EQ.0.) GO TO 200
2381 ---      I11=I(I1)
2382 ---      I(I1)=I(I10)
2383 ---      I(I10)=I11
2384 ---      I11=I10
2385 ---      GO TO 110
2386 ---      200 CONTINUE
2387 ---      110 CONTINUE
2388 ---      DO 210 I11=1,M
2389 ---      210 B(I11)=A(I11,I11)
2390 ---      DO 220 I11=1,M
2391 ---      220 A(I11,I11)=A(I11,I1)
2392 ---      DO 230 I11=1,M
2393 ---      230 A(I11,I1)=B(I11)
2394 ---      AA=A(I1,I1)
2395 ---      100 CONTINUE
2396 ---      DO 20 I2=I1,N
2397 ---      20 A(I1,I2)=A(I1,I2)/AA
2398 ---      IF(I1.EQ.M) GO TO 10
2399 ---      I1=I1+1
2400 ---      DO 30 I3=I1,M
2401 ---      IF(A(I3,I1).EQ.0.) GO TO 30
2402 ---      AAA=A(I3,I1)
2403 ---      DO 31 I4=I1,M
2404 ---      A(I3,I4)=A(I3,I4)-AAA*A(I1,I4)
2405 ---      31 CONTINUE
2406 ---      30 CONTINUE
2407 ---      10 CONTINUE
2408 ---      MM=M-1
2409 ---      DO 40 J1=1,MM
2410 ---      MMM=M-J1
2411 ---      MJ1M1P=MMM+1
2412 ---      DO 50 J2=1,MMM
2413 ---      IF(A(J2,MJ1M1P).EQ.0.) GO TO 50
2414 ---      AAAA=A(J2,MJ1M1P)
2415 ---      A(J2,MJ1M1P)=A(J2,MJ1M1P)-AAAA*A(MJ1M1P,MJ1M1P)
2416 ---      MMMM=M+1
2417 ---      DO 60 J3=MMMM,M
2418 ---      60 A(J2,J3)=A(J2,J3)-AAAA*A(MJ1M1P,J3)
2419 ---      50 CONTINUE
2420 ---      40 CONTINUE
2421 ---      DO 240 I13=1,M
2422 ---      IF(I(I13).EQ.I13) GO TO 250
2423 ---      C(I13)=A(I13,N)
2424 ---      I11=I(I13)
2425 ---      GO TO 240
2426 ---      250 C(I13)=A(I13,N)
2427 ---      240 CONTINUE
2428 ---      DO 260 I14=1,M
2429 ---      260 A(I14,N)=C(I14)
2430 ---      GO TO 290
2431 ---      270 CONTINUE
2432 ---      PRINT 280
2433 ---      280 FORMAT(1H0,2X,3HILL)
2434 ---      290 CONTINUE
2435 ---      RETURN
2436 ---      END
2437 --- C
2438 ---      SUBROUTINE BOUND(IP,IT,IK,TT,TPO,TOF06,TKD1P,TKD1T,TPD1P,TPD1T,
2439 ---      I1I,I1I,R1SC0,B2SC0,R1SCH4,B2SCH4,R1TC0,B1TCH4,R2TCH4,
2440 ---      Z1IK,I1RR,I1KRR,UR)
2441 ---      COMMON /BLOCK1/C(72,37,9)/BLOCK2/TEMP(72,37,9),H20(72,37,9)
2442 ---      1/BLOCK3/U(72,37,9),DIFFPH(72,37,9)/BLOCK4/V(72,37,9),

```

```

2443 --- 2DIFFTH(72,37,9)/BLOCK5/2(72,37,9),DIFFRH(72,37,9)
2444 --- 3/BLOCK6/TOPO(72,37),TROPO(72,37)/BLOCK7/COP(72,37,9),CH4P(72,37,9)
2445 --- 4/BLOCK9/PRO,TR0,RR0,TAU0,DP,DT,DR1,DH2,OK3,UTA,DAY
2446 --- 5/BLOCK10/TROPOP(72,37)/4LCH12/DA(72,37),DB(72,37),CLCO(72,37),
2447 --- 6LCH4(72,37),COST,CH4ST/BLOCK13/FLCOS(72,37),FLCH4S(72,37),
2448 --- 7FLCOT(72,37),FLCH4T(72,37)/BLOCK14/ES(72,37),RATCO,RATCH4
2449 --- 8/BLOCK22/AREA(72,37)
2450 --- HEAL B1SCO,B2SCO,B1TCO,B2TCO,B1TCH4,B2TCH4,B1SCH4,B2SCH4
2451 --- HEAL KLCOS,KLCH4S,KLCOL,KLCH4L
2452 --- COSTT=COS(ITT)
2453 --- IT1M=IT-1
2454 --- IT1P=IT+1
2455 --- IF (IR.EQ.IIR) GO TO 10
2456 --- UU=SQRT(U(IP,IT,1)*U(IP,IT,1)+V(IP,IT,1)*V(IP,IT,1))
2457 --- QRC44=3.3275463E-10-4.0509259E-11*(TE+P(IP,IT,1)-273.)
2458 --- 1 +1.880787E-12*ABS(TEMP(IP,IT,1)-273.))*2.
2459 --- WBB=WB(IP,IT)+AREA(IP,IT)*QRC44
2460 --- KLCOS=2.E-6*UU**1.96
2461 --- KLCH4S=KLCOS
2462 --- KLCOL=0.6E-3
2463 --- KLCH4L=KLCOL
2464 --- HCOS=-111634.07/TEMP(IP,IT,IR)+651.08064-0.7852493*TEMP(IP,IT,IR)
2465 --- HCH4S=-74201.435/TEMP(IP,IT,IR)+399.76462-0.4042541*TEMP(IP,IT,IR)
2466 --- HCOL=1.
2467 --- HCH4L=1.
2468 --- IF (ES(IP,IT).GT.0.,AND,ES(IP,IT),LT.1.) GO TO 30
2469 --- FACCO=1.
2470 --- FACCH4=1.
2471 --- GO TO 40
2472 --- 30 FACCO=RATCO
2473 --- FACCH4=RATCH4
2474 --- 40 CONTINUE
2475 --- UF=SQRT((ABS(TPO1P/(TPOJ5*COSTT))**2.+(ABS(TPO1T/TPOG6)**2.+1.))
2476 --- Y1=DIFFPH(IP,IT,1)*TPO1P/(DF*(TPOG6*ABS(COSTT))**2.)*C(IP,IT,1)
2477 --- Y2=DIFFTH(IP,IT,1)*TPO1T/(DF*TPOG6**2.)*C(IP,IT,1)
2478 --- Y3=DIFFRH(IP,IT,1)/DF*C(IP,IT,1)
2479 --- A=TPO1P
2480 --- B=TPO1T
2481 --- COPP=(COP(II,IT,1)-COP(III,IT,1))/(2.*DP)
2482 --- COOT=(COP(IP,IT1P,1)-COP(IP,IT1M,1))/(2.*DT)
2483 --- CH4DP=(CH4P(II,IT,1)-CH4P(III,IT,1))/(2.*DP)
2484 --- CH4OT=(CH4P(IP,IT1P,1)-CH4P(IP,IT1M,1))/(2.*DT)
2485 --- YY2=(Y1*A+Y2*B+Y3)/TR
2486 --- H1SCO=(ES(IP,IT)*KLCOL/HCOL+(1.-ES(IP,IT))*KLCOS/HCOS)*C(IP,IT,1)
2487 --- 1/YY2
2488 --- H2SCO=(Y1*COPP+Y2*COOT-ES(IP,IT)*KLCOL*CLCO(IP,IT))*
2489 --- 1*ACCO/HCOL*(1.-ES(IP,IT))*KLCOS*CLCO(IP,IT)/HCOS-QA(IP,IT)/YY2
2490 --- H1SCH4=(ES(IP,IT)*KLCH4L/HCH4L+(1.-ES(IP,IT))*KLCH4S/HCH4S)*
2491 --- 1C(IP,IT,1)/YY2
2492 --- H2SCH4=(Y1*CH4DP+Y2*CH4OT-ES(IP,IT)*KLCH4L*
2493 --- 1CLCH4(IP,IT)*FACCH4/HCH4L*(1.-ES(IP,IT))*KLCH4S*CLCH4(IP,IT)
2494 --- 2/HCH4S-QBB)/YY2
2495 --- FLCOS(IP,IT)=ES(IP,IT)*KLCOL/HCOL*(FACCO)*CLCO(IP,IT)-C(IP,IT,1)*
2496 --- 1COP(IP,IT,1)*(1.-ES(IP,IT))*KLCOS/HCOS*(CLCO(IP,IT)-C(IP,IT,1))*
2497 --- 2COP(IP,IT,1)
2498 --- FLCH4S(IP,IT)=ES(IP,IT)*KLCH4L/HCH4L*(FACCH4)*CLCH4(IP,IT)-
2499 --- 1C(IP,IT,1)*CH4P(IP,IT,1)*(1.-ES(IP,IT))*KLCH4S/HCH4S*
2500 --- 2CLCH4(IP,IT)-C(IP,IT,1)*CH4P(IP,IT,1)
2501 --- GO TO 20
2502 --- 10 CONTINUE
2503 --- IR0DIA=(TROPO(IP,IT)-TROPOP(IP,IT))/DTA
2504 --- IR0PDP=(TROPO(II,IT)-TROPO(III,IT))/(2.*DP)
2505 --- TR0PDT=(TROPO(IP,IT1P)-TROPO(IP,IT1M))/(2.*DT)
2506 --- UF=SQRT((ABS(TROPD/(TROPO(IP,IT)*COSTT))**2.+(ABS(TROPDT/
2507 --- 1TROPO(IP,IT))**2.+1.))
2508 --- IR0V01=-TROPD/(UF*TROPO(IP,IT)*COSTT)
2509 --- IR0N02=-TROPD/(DF*TROPO(IP,IT))
2510 --- IR0N03=1./UF
2511 --- VEL0C1=U(IP,IT,IIR)*TR0V01+V(IP,IT,IIR)*TR0N02+(W(IP,IT,IIR)-
2512 --- 1IR0DIA)*IR0N03
2513 --- Y1=DIFFPH(IP,IT,IIR)*TR0PDP/(UF*(TROPO(IP,IT)*ABS(COSTT))**2.)
2514 --- 1*C(IP,IT,IIR)
2515 --- Y2=DIFFTH(IP,IT,IIR)*TR0PDT/(DF*TROPO(IP,IT)**2.)*C(IP,IT,IIR)
2516 --- Y3=DIFFRH(IP,IT,IIR)/DF*C(IP,IT,IIR)
2517 --- A=TPO1P +TR01P
2518 --- B=TPO1T +TR01T
2519 --- COPP=(COP(II,IT,IIR)-COP(III,IT,IIR))/(2.*DP)
2520 --- COOT=(COP(IP,IT1P,IIR)-COP(IP,IT1M,IIR))/(2.*DT)
2521 --- CH4DP=(CH4P(II,IT,IIR)-CH4P(III,IT,IIR))/(2.*DP)

```

```

2522 --- CH4DT=(CH4P(IP,IT1P,IIR))-CH4P(IP,IT1*,IIR)/(2.*DT)
2523 --- CDDR=(3.*(COP(IP,IT,IIR))-COP(IP,IT,IIRR))-(COP(IP,IT,IIRR)-
2524 --- 1COP(IP,IT,IIRR)))/(2.*JR)
2525 --- CH4DR=(3.*(CH4P(IP,IT,IIR))-CH4P(IP,IT,IIRR))-(CH4P(IP,IT,IIRR)-
2526 --- 1CH4P(IP,IT,IIRR)))/(2.*DR)
2527 --- YY2=(Y1*A+Y2*B+Y3)/IRO
2528 --- B1TCO=VELOC1*C(IP,IT,IIR)/YY2
2529 --- B1TCH4=B1TCO
2530 --- FLCOT(IP,I1)=Y1*CDDP+Y2*CDDT-CDDR*YY2
2531 --- FLCHT(IP,IT)=Y1*CH4DP+Y2*CH4DT-CH4DR*YY2
2532 --- B2TCO=(Y1*CDDP+Y2*CDDT-FLCOT(IP,IT))/YY2
2533 --- B2TCH4=(Y1*CH4DP+Y2*CH4DT-FLCHT(IP,IT))/YY2
2534 --- IF(VELOC1.GT.C.) GO TO 50
2535 --- COCONV=-VELOC1*COST*C(IP,IT,IIR)/YY2
2536 --- CH4CON=-VELOC1*CH4ST*C(IP,IT,IIR)/YY2
2537 --- GO TO 60
2538 --- 50 CONTINUE
2539 --- COCONV=-VELOC1*C(IP,IT,IIR)*COP(IP,IT,IIR)/YY2
2540 --- CH4CON=-VELOC1*C(IP,IT,IIR)*CH4P(IP,IT,IIR)/YY2
2541 --- 60 CONTINUE
2542 --- B2TCO=B2TCO+COCONV
2543 --- B2TCH4=B2TCH4+CH4CON
2544 --- FLCOT(IP,IT)=FLCOT(IP,IT)+COCONV/(-YY2)
2545 --- FLCHT(IP,IT)=FLCHT(IP,IT)+CH4CON/(-YY2)
2546 --- 20 CONTINUE
2547 --- RETURN
2548 --- END
2549 --- C
2550 --- SUBROUTINE CLMR(IP,IT,IP,F1,F2,F4,F5,F6,B1SCO,B2SCO,B1SCH4,
2551 --- B2SCH4,B1TCO,B2TCO,B1TCH4,B2TCH4,ACCL,FCOCHL,IIR,IIRR,DR,WAA)
2552 --- COMMON /BLOCK7/COP(72,57,9),CH4P(72,57,9)
2553 --- 1/BLOCK9/PPU,TTU,RKQ,TAUQ,DP,DT,DM1,DM2,D43,UTA,D4Y
2554 --- REAL ACCL(4,4),FCOCHL(4),ACCL1(4,4),BCS(4),HCT(4)
2555 --- REAL R1SCO,R2SCO,B1TCH,B2TCO,B1TCH4,B2TCH4,B1SCH4,B2SCH4
2556 --- REAL A(2,2),R(2,2),C(2,2),AA1(2,2),AA2(2,2),AA3(2,2),AA4(2,2),
2557 --- 1CC1(2,2),CC2(2,2),B1(2,2)
2558 --- REAL F1(2),F2(2),F4(2),F5(2),F6(2),P1(2,2),P2(2,2),P3(2,2),
2559 --- 1P4(2,2),P5(2,2),P6(2,2)
2560 --- IF(WAA.GE.0.) GO TO 10
2561 --- PA=-1.
2562 --- GO TO 20
2563 --- 10 PA=1.
2564 --- 20 CONTINUE
2565 --- P1(1,1)=(1./3.-1/A/4.)*F1
2566 --- P1(1,2)=P1(1,1)-DR/6.
2567 --- P1(2,1)=(1./6.+1/A/4.)*F2
2568 --- P1(2,2)=P1(2,1)+DR/6.
2569 --- P2(1,1)=-(F1(2)+2.*F1(1))/6.+PA*(F1(2)+F1(1))/4.
2570 --- P2(1,2)=P2(1,1)
2571 --- P2(2,1)=-(2.*F1(2)+F1(1))/6.-PA*(F1(2)+F1(1))/4.
2572 --- P2(2,2)=P2(2,1)
2573 --- P3(1,1)=F2(1)/DR
2574 --- P3(1,2)=P3(1,1)
2575 --- P3(2,1)=F2(2)/DR
2576 --- P3(2,2)=P3(2,1)
2577 --- P4(1,1)=(F4(2)+3.*F4(1))*DR/12.-PA*(2.*F4(2)+3.*F4(1))*DR/20.
2578 --- P4(1,2)=(F4(2)+F4(1))*DR/12.-PA*(3.*F4(2)+2.*F4(1))*DR/20.
2579 --- P4(2,1)=(F4(2)+F4(1))*DR/12.+PA*(2.*F4(2)+3.*F4(1))*DR/20.
2580 --- P4(2,2)=(3.*F4(2)+F4(1))*DR/12.+PA*(3.*F4(2)+2.*F4(1))*DR/20.
2581 --- P5(1,1)=(F5(2)+3.*F5(1))*DR/12.-PA*(2.*F5(2)+3.*F5(1))*DR/20.
2582 --- P5(1,2)=(F5(2)+F5(1))*DR/12.-PA*(3.*F5(2)+2.*F5(1))*DR/20.
2583 --- P5(2,1)=(F5(2)+F5(1))*DR/12.+PA*(2.*F5(2)+3.*F5(1))*DR/20.
2584 --- P5(2,2)=(3.*F5(2)+F5(1))*DR/12.+PA*(3.*F5(2)+2.*F5(1))*DR/20.
2585 --- P6(1,1)=(F6(2)+3.*F6(1))*DR/12.-PA*(2.*F6(2)+3.*F6(1))*DR/20.
2586 --- P6(1,2)=(F6(2)+F6(1))*DR/12.-PA*(3.*F6(2)+2.*F6(1))*DR/20.
2587 --- P6(2,1)=(F6(2)+F6(1))*DR/12.+PA*(2.*F6(2)+3.*F6(1))*DR/20.
2588 --- P6(2,2)=(3.*F6(2)+F6(1))*DR/12.+PA*(3.*F6(2)+2.*F6(1))*DR/20.
2589 --- DO 30 I=1,2
2590 --- DO 30 J=1,2
2591 --- A(I,J)=P1(I,J)
2592 --- B(I,J)=P2(I,J)+P3(I,J)+P4(I,J)
2593 --- C(I,J)=P5(I,J)
2594 --- 30 H1(I,J)=P2(I,J)+P3(I,J)+P6(I,J)
2595 --- DO 40 I=1,2
2596 --- DO 40 J=1,2
2597 --- AA1(I,J)=A(I,J)+R(I,J)*1/4.
2598 --- AA2(I,J)=A(I,J)-R(I,J)*1/4.
2599 --- AA3(I,J)=A(I,J)+R1(I,J)*3/4.
2600 --- AA4(I,J)=A(I,J)-R1(I,J)*3/4.

```

```

2601 ---      CC1(I,J)=C(I,J)*DTA/2.
2602 ---      40 CC2(I,J)=-CC1(I,J)
2603 ---      IF (IR,ER,1) GO TO 50
2604 ---      IF (IR,EQ,I14H) GO TO 61
2605 ---      H1TC=0.
2606 ---      H2TC=0.
2607 ---      H1TCH4=0.
2608 ---      H2TCH4=0.
2609 ---      H1SC=0.
2610 ---      H2SC=0.
2611 ---      H1SCH4=0.
2612 ---      H2SCH4=0.
2613 ---      GO TO 70
2614 ---      50 H1TC=0.
2615 ---      H2TC=0.
2616 ---      H1TCH4=0.
2617 ---      H2TCH4=0.
2618 ---      GO TO 70
2619 ---      60 H1SC=0.
2620 ---      H2SC=0.
2621 ---      H1SCH4=0.
2622 ---      H2SCH4=0.
2623 ---      70 CONTINUE
2624 ---      DO 80 I=1,4
2625 ---      DO 80 J=1,4
2626 ---      ACOL(I,J)=0.
2627 ---      80 ACOL(I,J)=0.
2628 ---      ACOL(1,1)=AA1(1,1)-DTA*F2(1)*H1SC/2.
2629 ---      ACOL(1,2)=CC1(1,1)
2630 ---      ACOL(1,3)=AA1(1,2)
2631 ---      ACOL(1,4)=CC1(1,2)
2632 ---      ACOL(2,2)=AA3(1,1)-DTA*F2(1)*H1SCH4/2.
2633 ---      ACOL(2,4)=AA3(1,2)
2634 ---      ACOL(3,1)=AA1(2,1)
2635 ---      ACOL(3,2)=CC1(2,1)
2636 ---      ACOL(3,3)=AA1(2,2)+DTA*F2(2)*H1TC/2.
2637 ---      ACOL(3,4)=CC1(2,2)
2638 ---      ACOL(4,2)=AA3(2,1)
2639 ---      ACOL(4,4)=AA3(2,2)+DTA*F2(2)*H1TCH4/2.
2640 ---      ACOL(1,1)=AA2(1,1)+DTA*F2(1)*H1SC/2.
2641 ---      ACOL(1,2)=CC2(1,1)
2642 ---      ACOL(1,3)=AA2(1,2)
2643 ---      ACOL(1,4)=CC2(1,2)
2644 ---      ACOL(2,2)=AA4(1,1)+DTA*F2(1)*H1SCH4/2.
2645 ---      ACOL(2,4)=AA4(1,2)
2646 ---      ACOL(3,1)=AA2(2,1)
2647 ---      ACOL(3,2)=CC2(2,1)
2648 ---      ACOL(3,3)=AA2(2,2)-DTA*F2(2)*H1TC/2.
2649 ---      ACOL(3,4)=CC2(2,2)
2650 ---      ACOL(4,2)=AA4(2,1)
2651 ---      ACOL(4,4)=AA4(2,2)-DTA*F2(2)*H1TCH4/2.
2652 ---      FF1=DTA*F2(1)
2653 ---      FF2=DTA*F2(2)
2654 ---      HCS(1)=FF1*H2SC
2655 ---      HCS(2)=FF1*H2SCH4
2656 ---      HCS(3)=0.
2657 ---      HCS(4)=0.
2658 ---      HCT(1)=0.
2659 ---      HCT(2)=0.
2660 ---      HCT(3)=FF2*H2TC
2661 ---      HCT(4)=FF2*H2TCH4
2662 ---      DO 90 I=1,4
2663 ---      FC0CHL(I)=ACOL(1,I)*C(I,P,IT,IR)+ACOL(1,2)*CH4P(IP,IT,IR)
2664 ---      1+ACOL(1,3)*COP(IP,IT,IP+1)+ACOL(1,4)*CH4P(IP,IT,IR+1)+HCS(I)
2665 ---      2+HCT(I)
2666 ---      90 CONTINUE
2667 ---      RETURN
2668 ---      END
2669 --- C
2670 --- SUBROUTINE CGMR(IP,IT,I,ACOL,FC0CHL,AC0GA,AC0GB,AC0GC,FC0CHG,
2671 --- I1IR,M)
2672 --- COMMON /HLCHK9/PHO,ITU,VRU,TALU,OP,DT,IR1,UN2,UR3,DTA,DAY
2673 --- REAL AC0GA(IIR,M,M),AC0GB(IIP,M,M),AC0GC(I1IR,M,M),
2674 --- JFC0CHG(IIR,M),ACOL(4,4),FC0CHL(4)
2675 --- IRIIP=IR+1
2676 --- DO 10 I=1,M
2677 --- I2P=I+2
2678 --- FC0CHG(IR,I)=FC0CHL(IR,I)+FC0CHL(I)
2679 --- FC0GC(I1IR,I)=FC0CHL(I2P)

```

```

2680 ---      DO 10 J=1,M
2681 ---      ACOGA(IR,I,J)=ACOGA(IR,I,J)+ACOL(I,I)
2682 ---      ACOGA(IRIP,I,J)=ACOL(IP,I+2)
2683 ---      ACOGB(IRIP,I,J)=ACOL(IP,I,J)
2684 ---      10 ACOGC(IR,I,J)=ACOL(I,J+2)
2685 ---      RETURN
2686 ---      END
2687 --- C
2688 ---      SUBROUTINE SOLP(L,M,N,R,C,F,X)
2689 ---      REAL A(L,M,M),B(L,M,M),C(L,M,M),F(L,M),X(L,M)
2690 ---      REAL A1(9,2,2),C1(3,2,2),Y(9,2),A1I(3,2,2),YY(9,2),AA
2691 ---      DO 10 I=1,M
2692 ---      DO 10 J=1,M
2693 ---      10 A1(I,I,J)=A(I,I,J)
2694 ---      AA=A1(1,1,1)*A1(1,2,2)-A1(1,1,2)*A1(1,2,1)
2695 ---      A1I(1,1,1)=A1(1,2,2)/AA
2696 ---      A1I(1,1,2)=-A1(1,1,2)/AA
2697 ---      A1I(1,2,1)=-A1(1,2,1)/AA
2698 ---      A1I(1,2,2)=A1(1,1,1)/AA
2699 ---      DO 20 I=1,M
2700 ---      DO 20 J=1,M
2701 ---      C1(I,I,J)=0.
2702 ---      DO 20 K=1,M
2703 ---      20 C1(I,I,J)=A1I(1,I,K)*C(1,K,J)+C1(I,I,J)
2704 ---      DO 30 II=2,L
2705 ---      DO 40 I=1,M
2706 ---      DO 40 J=1,M
2707 ---      A1(II,I,J)=A(II,I,J)
2708 ---      DO 40 K=1,M
2709 ---      40 A1(II,I,J)=A1(II,I,J)-3*(II,I,K)*C1(II-1,K,J)
2710 ---      AA=A1(II,1,1)*A1(II,2,2)-A1(II,1,2)*A1(II,2,1)
2711 ---      A1I(II,1,1)=A1(II,2,2)/AA
2712 ---      A1I(II,1,2)=-A1(II,1,2)/AA
2713 ---      A1I(II,2,1)=-A1(II,2,1)/AA
2714 ---      A1I(II,2,2)=A1(II,1,1)/AA
2715 ---      IF(II.EQ.L) GO TO 30
2716 ---      DO 50 I=1,M
2717 ---      DO 50 J=1,M
2718 ---      C1(II,I,J)=0.
2719 ---      DO 50 K=1,M
2720 ---      50 C1(II,I,J)=A1I(II,I,K)*C(II,K,J)+C1(II,I,J)
2721 ---      30 CONTINUE
2722 ---      DO 60 I=1,M
2723 ---      Y(1,I)=0.
2724 ---      DO 60 K=1,M
2725 ---      60 Y(1,I)=A1I(1,I,K)*F(1,K)+Y(1,I)
2726 ---      DO 70 II=2,L
2727 ---      DO 80 I=1,M
2728 ---      YY(II,I)=0.
2729 ---      DO 80 K=1,M
2730 ---      80 YY(II,I)=B(II,I,K)*Y(II-1,K)+YY(II,I)
2731 ---      DO 90 I=1,M
2732 ---      Y(II,I)=0.
2733 ---      DO 90 K=1,M
2734 ---      90 Y(II,I)=A1I(II,I,K)*(F(II,K)-YY(II,K))+Y(II,I)
2735 ---      70 CONTINUE
2736 ---      DO 100 I=1,M
2737 ---      100 X(L,I)=Y(L,I)
2738 ---      LL=L-1
2739 ---      DO 110 I=1,LL
2740 ---      DO 110 J=1,M
2741 ---      X(L-I,J)=Y(L-I,J)
2742 ---      DO 110 K=1,M
2743 ---      110 X(L-I,J)=X(L-I,J)-C1(L-I,J,K)*Y(L+1-I,K)
2744 ---      RETURN
2745 ---      END

```